



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 196 25 236 C 2**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 04 B 33/14
C 04 B 41/85

②① Aktenzeichen: 196 25 236.9-45
②② Anmeldetag: 24. 6. 96
④③ Offenlegungstag: 8. 1. 98
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 7. 98

DE 196 25 236 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**

BK Giuliani Chemie GmbH & Co. OHG, 67065
Ludwigshafen, DE

⑦② **Erfinder:**

Klein, Thomas, Dr., 69121 Heidelberg, DE; Staffel,
Thomas, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Fischer,
Lysander, 69231 Rauenberg, DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:**

EP 07 04 411 A1
F.SEEL, Grundlagen der analytischen Chemie,
Verlag
Chemie, 3.Aufl., 1963, S.270 u.271;

⑤④ **Verwendung wäßriger Rutheniumchloridlösungen zum Schwarzfärben von Keramikoberflächen**

⑤⑦ **Verwendung wäßriger, mit Natrium- und/oder Kalium-
acetat oder -propionat auf einen pH-Wert von mindestens
1,5 abgepufferter Rutheniumchloridlösung zum Schwarz-
färben von Keramikoberflächen.**

DE 196 25 236 C 2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wäßrigen Rutheniumchloridlösungen zum Schwarzfärben von Keramikoberflächen, die auf einen pH-Wert von mindestens 1,5 abgepuffert sind.

Es ist bekannt, daß Rutheniumchlorid in wäßriger Lösung verwendet werden kann, um Porzellan grauschwarz zu färben. Dabei wird eine stark saure, wäßrige Lösung des Rutheniumchlorids auf den Scherben aufgetragen und eingebrannt, wobei sich das Chlorid zersetzt und das Rutheniumoxid in allerfeinster Form zurückbleibt und sich mit der Kieselsäure bzw. Tonerde der Scherben unter Bildung der Farbpigmente verbindet (vgl. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Auflage, Band 4, Seite 837 und 838).

Aus der tschechischen Patentanmeldung CS 248 541 B1 ist bekannt, daß Rutheniumoxid in Zirkonsilikat-Kristallgittern eine grauschwarze Farbe ergibt, so daß solche Verbindungen als Schwarzpigmente verwendet werden können.

In der EP 0 704 411 A1 wird ferner beschrieben, daß Rutheniumsalz oder -komplexe mit Polycarbonsäuren eine dunkle Graufärbung ergeben (als "schwarz" bezeichnet), wenn die Auftragung auf den Keramikscherben erfolgt, indem dieser zunächst mit Wasser vorbehandelt (aktiviert), danach mit der Rutheniumlösung gefärbt und anschließend mit Wasser nach behandelt wird. Auch dieses Verfahren führt jedoch nur zu vergleichsweise dunklen, nicht jedoch wirklich schwarzen Färbungen.

Es stellte sich daher die Aufgabe, Mittel zu finden, die verwendet werden können, um Keramikoberflächen einfach und wirtschaftlich tiefschwarz zu färben.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Hauptanspruchs gelöst und durch die Merkmale der Unteransprüche gefördert.

Die erfindungsgemäß verwendeten Lösungen bestehen aus einer wäßrigen Lösung handelsüblichen Rutheniumchlorids, welche üblicherweise zur Stabilisierung einen gewissen Überschuß der Mineralsäure enthalten. Diese wäßrige Lösung wird mit Natrium- oder Kaliumacetat oder -propionat auf einen pH-Wert von >1,5, insbesondere >2, abgepuffert, wobei auch über längere Zeit stabile Lösungen erhalten werden.

Die Lösung wird dabei auf eine Ruthenium-Konzentration von 0,1–10 Gew.-% eingestellt, zur Abpufferung sind je nach Mineralsäureüberschuß entsprechend große Mengen beispielsweise von Natriumacetat erforderlich, üblicherweise werden ebenfalls Konzentrationen in der Größenordnung von 0,1–10 Gew.-% angewendet.

Erfindungsgemäß werden die Lösungen in üblicher Weise durch Sprühen, Tauchen, Malen, Drucken usw. auf die zu färbenden Keramikkörper aufgetragen, wobei Mengen von 0,1–5 g/m² Oberfläche für die Farbgebung ausreichend sind.

Nach dem Trocknen werden die Keramikkörper in einem geeigneten Ofen bei einer Temperatur zwischen 1300 und 1400°C gebrannt. Für die Zersetzung der Rutheniumverbindungen sind Temperaturen von 800–1200°C, insbesondere 1140°C, bevorzugt. Die Brenndauer beträgt zwischen einer halben und 5 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 und 2 Stunden. Während dieser Zeit werden die Rutheniumverbindungen pyrolysiert und Rutheniumdioxid in fein verteilter Form gebildet. Durch geeignete Mineralisatoren wie Alkalifluoride und -chloride, Fluorosilikate usw. sowie durch den Zusatz von Molybdän- oder Wolframverbindungen kann in bekannter Weise der Farbeindruck gefördert werden.

Der nach dem Brennen erhaltene Farbeindruck wird objektiv mit Hilfe eines La*a*b*-Systems bestimmt. In diesem System steht "L" für die Helligkeit, während "a*" und "b*" sowohl den Farbton als auch die Farbsättigung angeben.

"a*" bezeichnet dabei die Position auf einer Rot-Grün-Achse, und "b*" die Position auf einer Gelb-Blau-Achse.

Es konnte bisher nicht festgestellt werden, worauf die wesentliche Farbvertiefung der erfindungsgemäßen gepufferten Systeme gegenüber ungepufferten Systemen beruht. Mögliche Erklärungen könnten sein, daß die Partikelform und/oder -größe der abgeschiedenen Rutheniumoxide aus der gepufferten Lösung sich von der der ungepufferten Lösung unterscheidet. Eine andere Möglichkeit könnte sein, daß beim Abdampfen der ungepufferten Mineralsäuren während der Pyrolyse eine gewisse Aufräuhung der Keramikoberflächen erfolgt, welche eine zusätzliche Lichtstreuung und damit einen "Grauton" bewirkt. Andererseits scheint auch die Mineralsäure einen wichtigen Einfluß zu besitzen und nicht nur der pH-Wert der Lösung von Ausschlag zu sein, da die beispielsweise aus der obigen EP 0 704 411 bekannten Rutheniumkomplexe mit organischen Polycarbonsäuren wie Polyacrylaten oder Vinyl ethercopolymerisaten mit Maleinsäure zwar ebenfalls bei pH-Werten von ≥ 2 stabile Komplexe ergeben, aber beim Brennen nur zu dunkelgrauen Färbungen führen. Es ist daher denkbar, daß beim Brennen aus Natriumacetat und Chlorid Natriumchlorid gebildet wird, welches als Mineralisator für die Farbbildung verantwortlich ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten wäßrigen Lösungen dringen in die Oberfläche der Keramikscherben 0,5 bis 2 mm tief ein, wobei die Eindringtiefe zusätzlich noch in bekannter Weise durch viskositätsregulierende Mittel wie Glycerin, Glucomannan, Zucker oder anderes beeinflusst werden kann und ergeben anschließend beim Brennen eine entsprechend tief durchgefärbte Oberschicht. Die organische Substanz wird zu CO₂ und H₂O verbrannt. Unebenheiten und Rauigkeiten der Oberfläche können ebenfalls in bekannter Weise anschließend durch Schleifen egalisiert werden, solange nicht mehr abgeschliffen wird, als der Eindringtiefe der Färbelösungen entspricht. Die Lösung selbst verläuft beim Auftragen vergleichsweise wenig, so daß insbesondere auch ein konturenscharfes Drucken z. B. im Siebdruckverfahren möglich ist. Mit bekannten Färbelösungen anderer Färbungen lassen sich auf diese Art und Weise auch zusammengesetzte dekorative Muster erzeugen.

Die folgenden Beispiele beschreiben die erfindungsgemäße Verwendung näher.

Beispiel 1

Rutheniumchloridlösung wird mit Natriumacetat auf pH 2 abgepuffert und auf 6 Gew.-% Ru eingestellt.

Weiße Keramikfliesen mit 5x5 cm Kantenlänge werden mittels eines Zerstäubers mit dieser Lösung auf der Oberseite eingesprüht, bis das Plattengewicht um 0,2 g zugenommen hat. Die Fliesen werden danach im Trockenschrank bei 100°C getrocknet und anschließend in den Brennofen überführt, wo sie 6 Stunden bei 600°C gehalten werden, bevor die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 1140°C erhöht und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten wird, bevor die Platten langsam wieder abgekühlt werden. Die Oberflächen der Platten werden danach glatt geschliffen.

Nach dem oben beschriebenen Brennverfahren erhält man folgende Farbwerte auf den Fliesenoberflächen:

	L*	a*	b*
V & B-Fliese Versuch Nr. 1	38,26	-2,42	-2,64
V & B-Fliese Versuch Nr. 2	36,97	-2,05	-3,18
V & B-Fliese Blindprobe	75,34	5,84	10,03

Beispiel 2

Rutheniumchloridlösung wird mit Natriumacetat auf pH 1,5 abgepuffert und auf 6 Gew.-% Ru eingestellt.

Nach dem oben beschriebenen Auftrags- und Brennverfahren erhält man folgende Farbwerte auf den Fliesenoberflächen:

	L*	a*	b*
V & B-Fliese Versuch Nr. 3	31,64	-1,26	-4,37
V & B-Fliese Versuch Nr. 4	32,13	-1,41	-4,15
V & B-Fliese Versuch Nr. 5	31,31	-1,01	-4,64
V & B-Fliese Blindprobe	75,34	5,84	10,03

Patentansprüche

1. Verwendung wäßriger, mit Natrium- und/oder Kaliumacetat oder -propionat auf einen pH-Wert von mindestens 1,5 abgepuffert Rutheniumchloridlösung zum Schwarzfärben von Keramikoberflächen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Lösung auf einen pH-Wert von über 2,0 abgepuffert ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Rutheniumsalzkonzentration 0,1–10 Gew.-%, vorzugsweise 1–5 Gew.-%, beträgt.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Lösung zusätzlich Verdickungsmittel enthält.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Lösung durch Sprühen, Tauchen, Malen oder Drucken aufgetragen, getrocknet und bei einer Temperatur von 300–1400°C, vorzugsweise 800–1200°C, insbesondere 1140°C eine halbe bis fünf Stunden, vorzugsweise 1–2 Stunden, gebrannt und die Oberfläche des Keramikscherbens durch Schleifen egalisiert und poliert wird.
6. Verwendung nach Anspruch 5, wobei die Oberfläche des Scherbens vor dem Aufbringen der Lösung mit Wasser besprüht und aktiviert wird.
7. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Eindringtiefe der Lösungen vor dem Trocknen und Brennen des Scherbens durch Nachbehandlung mit Wasser erhöht wird.

- Leerseite -



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 04 522 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
A 61 K 6/02
C 04 B 20/10

②① Aktenzeichen: 199 04 522.4
②② Anmeldetag: 4. 2. 1999
④③ Offenlegungstag: 10. 8. 2000

DE 199 04 522 A 1

⑦① Anmelder:
ESPE Dental AG, 82229 Seefeld, DE

⑦④ Vertreter:
Abitz & Partner, 81679 München

⑦② Erfinder:
Suttor, Daniel, Dr., 82229 Seefeld, DE; Hauptmann,
Holger, 82404 Sindelsdorf, DE; Schnagl, Robert,
86899 Landsberg, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	196 19 168 C1
DE	196 19 165 C1
DE	43 20 072 C1
DE	196 25 236 A1
DE	34 35 182 A1
DE	34 35 181 A1
EP	08 16 305 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Einfärbung von Keramiken mittels ionischer oder komplexhaltiger Lösungen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft das Einfärben von Keramiken
mittels ionischer oder komplexhaltiger Lösungen, Hierfür
bevorzugte Lösungen enthalten definierte Konzentrationen
mindestens eines der Salze oder Komplexe der Sel-
tenerden-Elemente oder der Elemente der Nebengrup-
pen.

DE 199 04 522 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Einfärbung von Keramiken mittels ionischer oder komplexhaltiger Lösungen. Im besonderen betrifft die Erfindung die Einfärbung von Dentalkeramiken auf Zirkonoxidbasis mittels Lösungen von Seltenerdenmetallen und Nebengruppenelementen.

Keramiken werden aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften bei der Erstellung von hochwertigem Zahnersatz sehr geschätzt. Aluminium- und Zirkonoxidkeramiken sind im Medizinbereich seit langem die Materialien der Wahl (Sonderdruck aus Industrie Diamanten Rundschau, IDR 2/1993, "Aluminium- und Zirkonoxidkeramik in der Medizin"). Im Dentalbereich gibt es eine Vielzahl von Publikationen, die sich mit der Verwendung von Keramiken zur Herstellung von Prothesen beschäftigen. Ebenso sind diverse Keramiksysteme bereits auf dem Dentalmarkt verfügbar (CEREC, Fa. Siemens; Procera, Fa. Nobel-Biocare).

Insbesondere im Dentalbereich spielen aber nicht nur die mechanischen Parameter eine große Rolle, sondern besonders auch die Ästhetik. Transluzenz und Farbgebung der Gerüst- oder Verblendkeramiken sind wichtig, um dem Patienten ein natürliches Aussehen seines künstlichen Zahnersatzes zu ermöglichen.

Zahnersatz wird üblicherweise aus einem Gerüst und einer Verblendung hergestellt.

Bei den bisher bekannten Systemen kann nur eine oberflächliche individuelle Einfärbung des Grundgerüsts durch den Zahntechniker vorgenommen werden, dabei sind die ästhetischen Gestaltungsmöglichkeiten eingeschränkt.

Um ein natürliches Erscheinungsbild der Prothese zu erzielen, muß die Zahnfarbe und die Transluzenz über mehrere Schichten hinweg, beginnend mit dem Gerüst, simuliert werden.

Das natürliche Erscheinungsbild einer Prothese wird gewährleistet durch eine möglichst hohe freie Weglänge $z = x + y + m$ des einfallenden Lichtes durch die Schicht (x) der Verblendkeramik und Schicht (m) der Gerüstkeramik und ggf. einer Zwischenschicht (y).

Herkömmliche Systeme müssen zur Veränderung des Grundfarbtones der Gerüstkeramik mit färbenden Zwischenschichten, beispielsweise Opaquer-Linern, arbeiten, die keine oder stark verringerte Transluzenz aufweisen; die freie Weglänge des Lichtes verringert sich um die Dicke der Gerüstkeramik (m) und der Zwischenschicht (y) auf $z = x$. Eine Beschreibung dieser Vorgehensweise ist z. B. in den Gebrauchsinformationen der Fa. Vita zum System Vita-Dur α oder der Fa. DUCERA mit dem System ALL Ceram zu finden.

Derartige Systeme verwenden als Zwischenschicht Farbpasten bzw. Farbsuspensionen, die in mehreren Arbeitsgängen vom Zahntechniker auf das Gerüst aufgebracht und abschließend im Ofen gebrannt werden.

Dieser Vorgang ist nicht nur zeitaufwendig, sondern auch kostenintensiv.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein System zur Einfärbung von Keramik, insbesondere keramischem Zahnersatz, bereitzustellen, das eine optimale Ästhetik bei minimalem Arbeitsaufwand und bei minimierten Kosten gewährleistet.

Überraschend wird diese Aufgabe durch Aufbringen von ionischen oder komplexhaltigen Lösungen auf Keramiken im porösen oder saugfähigen, vorzugsweise vorgesinteren, Zustand gelöst. Hierfür bevorzugte Lösungen enthalten definierte Konzentrationen mindestens eines der Salze oder Komplexe der Seltenerden-Elemente oder der Elemente der Nebengruppen.

Die Lösungen sind vorzugsweise auf wäßriger oder alkoholischer Basis.

Geeignete Salze oder Komplexe sind bevorzugt solche aus der Gruppe der Seltenerden oder der II. oder VIII. Nebengruppe, insbesondere Pr, Er, Fe, Co, Ni, Cu.

Bevorzugt sind Salze oder Komplexe mit anorganischen Gegenionen wie z. B. Cl^- , Br^- , J^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- , ONC^- , SCN^- , wobei auch Oxokomplexe saurer oder basischer Salze gemeint sein können, nicht aber Doppelsalze mit einem Element der 1. oder 2. Hauptgruppe. Desweiteren sind Salze oder Komplexe mit organischen Ionen oder Liganden bevorzugt, die 1 bis 30 C-Atome und eine Anzahl von 1 bis 10 Heteroatome, wie O, N, S enthalten. Im einzelnen sind dies Alkoxide oder Salze organischer Säuren. Bevorzugt sind hier unter den Alkoxiden die Salze der C_1 - C_{10} -Alkanoole, insbesondere die Methoxide, Ethoxide, n- und i-Propoxide und n-, i-, sek- bzw. tert-Butoxide. Unter den Salzen organischer Säuren sind diejenigen von Mono-, Di- und Tri- C_1 - C_{20} -Carbonsäuren bevorzugt, insbesondere Formiat, Acetat, Malat, Maleat, Maleinat, Tartrat, Oxalat. Zuletzt sind auch Komplexbildner unter den Liganden zu verstehen, die dazu dienen, die Metallsalze in ihrer Oxidationsstufe und in Lösung zu stabilisieren. Diese können organische C_2 - C_{20} -Moleküle mit bis zu 10 Heteroatomen O, N oder S, darunter insbesondere EDTA und seine Salze, NTA, Salicylsäure, Phenole, 5-Sulfosalicylsäure etc., sein.

Bevorzugt sind wäßrige oder alkoholische Lösungen von Pr, Er, Fe, beispielsweise als Chloride, Acetate oder Alkoholate.

Die Ionen oder Komplexe werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,0001 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,001 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,01 bis 7 Gew.-% eingesetzt.

Unter Keramiken und Dentalkeramiken werden hier alle hochfesten Oxide der Elemente der Hauptgruppen II, III und IV und der Nebengruppen III und IV sowie deren Mischungen verstanden, insbesondere Al_2O_3 , ZrO_2 , sowohl teil- als auch vollstabilisiert, MgO , TiO_2 und deren Mischungen.

Überraschend hierbei ist ferner, daß die Farbtiefe der Einfärbung nicht von der Einwirkdauer der Lösung, sondern nur von deren Konzentration abhängig ist. Dies ist besonders vorteilhaft, da der Zahntechniker nicht auf sekundengenaue Einwirkzeiten fixiert ist, sondern seine Arbeiten innerhalb gewisser Toleranzen beliebig lange mit den erfindungsgemäßen Lösungen behandeln kann.

Vorteilhafterweise kann durch die vorliegende Erfindung die oben erwähnte Zwischenschicht (y) komplett entfallen, da bereits die Gerüstkeramik durch die erfindungsgemäßen Lösungen individuell eingefärbt werden kann. Es entfällt daher ein zusätzlicher kosten- und zeitintensiver Schritt des Aufbrennens der Zwischenschicht. Dem einfallenden Licht steht nun die freie Weglänge $z = x + y + m$ zur Verfügung, da der Weg nicht mehr durch die Zwischenschicht unterbrochen wird.

Die erfindungsgemäßen Lösungen können neben den Salzen oder Komplexen der Seltenerden-Elemente oder der Ne-

bengruppenelemente auch Stabilisierungsmittel, wie Komplexbildner, Malhilfsmittel sowie organische Farbpigmente zur Erleichterung der Farbabstimmung durch den Zahntechniker enthalten.

Als Stabilisierungsmittel geeignet sind Komplexbildner, wie Ethylendiamintetraessigsäure. Unter Malhilfsmitteln sind beispielsweise temporäre Bindemittel und Thixotropiemittel, wie Polyglykole, Polysaccharide, Polyethylenglykole, Polyvinylalkohole, hydrierte Rizinusöle, zu verstehen.

Aufgrund der niedrigen Konzentrationen an farbgebenden Ionen oder Komplexen innerhalb der erfindungsgemäßen Lösungen und der damit verbundenen schlechten optischen Erkennbarkeit des aufgetragenen Farbtons, können auch organische Pigmente zur Erleichterung der Farbabstimmung durch den Zahntechniker zugesetzt werden. Besonders hilfreich sind diese Zusätze bei der bereichsweisen Applikation der Lösungen über Applikationsinstrumente. Die Zusätze sind so zu wählen, daß sie beim Brennen der prothetischen Arbeit rückstandsfrei zerstört werden.

Die erfindungsgemäßen Lösungen können auf folgende Weisen auf die vorgesinterten bzw. saugfähigen Keramiken aufgebracht werden:

1. Tauchen der Keramik in Lösungen definierter Konzentrationen;
2. Auftragen der Lösungen auf die Keramik mittels geeigneter Applikationsinstrumente, beispielsweise Pinsel, Tupfer;
3. Auftragen der Lösungen auf die Keramik mittels Sprühverfahren.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert, ohne daß sie dadurch beschränkt sein soll.

Konzentrationsabhängige Einfärbung von durch 3 Mol Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid

Zur Herstellung der Lösungen werden die entsprechenden Mengen Farbreagenz in Wasser gelöst. Keramikkörper werden darin 5 min tauchgebadet und anschließend getrocknet und gesintert. Die Proben werden anschließend für die Farbmessung geschliffen und poliert. Der Farbbestimmung liegen folgende Parameter zugrunde:

Opazitätswert O: Maß für die Transparenz (0% ist voll transparent, 100% ist opak);

L*-Wert: Helligkeit (100: vollständige Reflexion; 0: keine Reflexion);

a*-Wert: Rot-Grünverschiebung (+a: rot; -a: grün);

b*-Wert: Gelb-Blauverschiebung (+b: gelb; -b: blau);

Meßgerät: Fa. HunterLab, LabScan Spectrocolorimeter;

Meßmethode: Cielab (Farbe); Opazität nach ASTM D2805/TAPPI T425/TAPPI T519.

Zum Nachweis der Unabhängigkeit der Farbtintensität von der Einwirkdauer der Lösung werden bei fester Lösungskonzentration verschiedene Einwirkzeiten zugrundegelegt und die Farbbestimmung analog durchgeführt.

Als Material wurde käufliche Zirkonoxidkeramik der Firma Tosoh, Japan vom Typ TZ3YE verwendet.

Einfärbung mit Fe(III)Cl₃-Lösungen

Konzentration Lösung [Gew.-%]	L*	a*	b*	O
0	85,67	-0,97	1,51	91,4
0,1	83,93	-1,67	5,15	92,36
0,3	79,04	-1,52	22,35	95,1
0,5	75,37	1,16	25	95,32
0,75	74,01	1,72	25,91	96,51
1	72,25	2,83	24,67	97,79

Einfärbung mit Pr(III)Acetat-Lösungen

Konzentration Lösung [Gew.-%]	L*	A*	b*	O
0,1	81,02	-3,60	24,98	89,98
0,25	80,80	-3,02	34,17	91,40
0,75	74,85	4,77	47,31	92,11

Ergebnis

Über die Konzentration der Lösung kann die Intensität der Farbe gesteuert werden.

Abhängigkeit der Farbintensität von der Einwirkdauer

Lösungskonzentration: 0,75 Gew.-% Fe(III)Cl-Lösung

Einwirkdauer	L*	a*	b*	O
2 Minuten	75,18	0,32	20,15	96,05
5 Minuten	76,06	-0,42	21,4	95,86
10 Minuten	75,18	-0,09	22,4	96,08
20 Minuten	75,80	-0,21	23,11	96,37

Ergebnis

Die Einwirkdauer hat keinen Einfluß auf die Farbintensität.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Einfärben von Keramiken im porösen oder saugfähigen Zustand, **dadurch gekennzeichnet**, daß dazu Metallionen-Lösungen oder Metallkomplex-Lösungen verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Dentalkeramiken eingefärbt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen mindestens eines der Ionen oder Komplexe der Seltenerden-Elemente oder Nebengruppen enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen Pr, Er, Fe, Co, Ni oder Cu enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Salze Chloride, Acetate oder Alkohole sowie Oxokomplexe verwendet werden.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Dentalkeramiken im vorgesinterten Zustand verwendet werden.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Dentalkeramiken auf Zirkonoxid- oder Aluminiumoxidbasis verwendet werden.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die ionischen oder komplexhaltigen Lösungen auf wäßriger oder alkoholischer Basis sind.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkdauer der ionischen oder komplexhaltigen Lösungen unter 20. Minuten liegt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Lösungen 0,001 bis 15 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Einfärben durch Tauchen der Keramik in die Lösungen, durch Auftragen der Lösungen auf die Keramik mit Hilfe von Applikationsinstrumenten oder durch Aufsprühen der Lösungen auf die Keramik erfolgt.

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT APPLICATION NO. DE 20 12 304
(Offenlegungsschrift)

German Cl.: 80b 23/03
Filing No.: P 20 12 304.0
Filing Date: March 14, 1970
Publication Date: September 30, 1971

A METHOD FOR PRODUCING COLORED CERAMIC MATERIALS

Applicant: Siemens AG
8000 Munich

Inventor: Wolfram Bauer
Emil Singer
Dieter Schiller
8621 Redwitz

Notice in accordance with Art. 7, § 1, Para. 2, No. 1 of the law of September 4, 1967
(BGBl. I p. 960)

* * * * *

A METHOD FOR PRODUCING COLORED CERAMIC MATERIALS

In accordance with the known method for making colored ceramic materials, ceramic starting materials, for example, kaolin, clay, alumina, alkaline earth carbonates, feldspar, sand, and so forth, are mixed with heavy metal oxides and then subjected to the other usual steps for making ceramic products, namely, preparation of the ceramic mix, shaping, firing and possibly, glazing. One particular disadvantage of this method is that all other ceramic mixes that come into contact with the same manufacturing equipment becomes contaminated. Also, the usual equipment is suitable and the required expenses economically acceptable only with larger batches.

It was now found that said disadvantages do not occur in the production of colored ceramic materials from ceramic starting materials if after the preparation of the mix and shaping, which can take place by the known methods, the molded pieces, which have been subjected to biscuit firing and which are highly porous, are immersed in a solution of at least one soluble colored inorganic compound, which is optionally heated. After the immersion and drying, firing takes place as with uncolored ceramic.

The biscuit firing needed to conduct the method in accordance with the invention is preferably carried out at a temperature of 800-1400°C. Molded objects that were already subjected to a biscuit firing immediately after shaping as part of the production process are also suitable. Such treatment is conventional, for example, in the case of small components such as are required for modern electrotechnology, in order to give the parts greater stability for handling before firing.

After the biscuit firing, which increases costs only a little, the molded object is highly porous by comparison with the freshly pressed piece. An open porosity of 30-50% proved to be particularly advantageous.

The sintering temperature of the ceramic product is reduced by the added materials according to the method in accordance with the invention. This can also be achieved by soluble additions that do not affect the color.

When the porous pieces are immersed in a solution of a colored heavy metal compound, the molded pieces can become impregnated with the solution of the heavy metal compound, in particular a heavy metal salt solution, on the surface, but especially throughout their entire bulk and thereby become colored. The coloring is homogeneous and has a uniform depth of color. To increase the effect the solution of compounds, especially the heavy metal salt solution, can be heated and a vacuum can also be employed. If necessary, the immersion can also be carried out with lengthy boiling of the solution.

Ceramics can be produced in practically all colors, but especially even in deep black, by the method in accordance with the invention. Practically all color tones can be produced with the available and commercially obtainable soluble inorganic compounds. Inorganic heavy metal oxides and soluble compounds of the metals of the side groups of the Periodic System of Elements, especially side groups IV through VIII, are mostly used. Commercial salts of cobalt, chromium, manganese, iron and titanium in aqueous solution are preferably used.

Ceramic materials are clay and kaolin, for example, kaolinite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and montmorillonite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, alumina Al_2O_3 , alkaline earth carbonates or oxides and feldspar. Shaping can take place either from a wet plastic mixture, for example, by turning, moist compression, wet compression or by dry compression, casting with casting molds, and

machining blanks can also be carried out, and above all, the shaping can also be carried out by means of extruders.

Through this new method of incorporating colorant into ceramic materials, an adverse effect on other ceramic materials is possible only during the firing operation. If necessary, however, this can easily be remedied by separate firings or by using saggars.

Many kinds of colored ceramic components, especially small components for the electronics industry, can be produced by the method in accordance with the invention, especially housings for integrated circuits. Even black casing covers for flat casings with extremely low permeability to light can be produced flawlessly, through which frequently practical use of such articles is possible only for the first time.

The following examples are intended to illustrate the invention in more detail.

Example 1

An aluminum oxide ceramic containing 97.5% Al_2O_3 , biscuited at 1000°C , was immersed in an aqueous solution that contained, per 100 mL water

6.6 g iron chloride

0.4 g chromic anhydride

7.6 g cobalt acetate

and

4.8 g manganese nitrate

After drying at 110°C the molded object was fired at 1800°C in an oxidizing or neutral atmosphere. The green pieces were characterized by high strength.

Example 2

An aluminum oxide ceramic containing 97.5% Al_2O_3 , biscuited at 1000°C , was immersed in an aqueous solution that contained, per 100 mL water

5.9 g iron chloride

0.4 g chromic anhydride

8.1 g cobalt acetate

4.9 g manganese nitrate

1.1 g titanyl sulfate

The molded piece was fired after drying. The black pieces were characterized by the fact that, as a consequence of the titanium content, the black color was enhanced even further by a subsequent firing in a reducing atmosphere at 850°C .

Example 3

Porcelain was biscuited at 800°C and immersed in a 15% cobalt nitrate solution. After firing at 1350°C the ceramic was characterized by an intense blue color.

Example 4

Steatite was biscuited at 900°C and immersed in a solution that contained, per 100 mL water

13.5 g iron chloride

2.5 g chromic anhydride

7.3 g cobalt nitrate

After firing at 1300°C the pieces were characterized by a green-brown color.

5 claims

0 figures

Claims

1. A method for producing colored ceramic materials, especially for electronic components, from ceramic starting material by preparation of a mix, shaping, drying and firing, which is characterized by the fact that after the preparation of the mix and shaping the molded objects, which have been subjected to biscuit firing and which are highly porous, are immersed in a solution of at least one soluble colored inorganic compound, which is optionally heated.

2. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that the temperature for the biscuit firing is between 800 and 1400°C.

3. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that the solution is heated for a long time at the boiling point.

4. A method as in Claim 1 and 3, which is characterized by the fact that the immersion is carried out under a vacuum.

5. A method as in Claims 1-4, which is characterized by the fact that soluble compounds of metals of the side groups of the Periodic System of Elements, especially side groups IV through VIII are used.

BEST AVAILABLE COPY

51

Int. Cl.:

C 04 b, 41/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

80 b, 23/03

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2012 304

Aktenzeichen: P 20 12 304.0

Anmeldetag: 14. März 1970

Offenlegungstag: 30. September 1971

Ausstellungspriorität: —

53

Unionspriorität

52

Datum: —

23

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen farbiger keramischer Werkstoffe

61

Zusatz zu: —

52

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Siemens AG, Berlin und München, 8000 München

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Bauer, Wolfram, Dr. phil. nat.; Singer, Emil, Dr. rer. nat.; Schiller, Dieter; 8621 Redwitz

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2012 304

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Erlangen, 13. MRZ 1970
Werner-von-Siemens-Str. 50

VPA 70/7514 Td/De

Verfahren zum Herstellen farbiger keramischer Werkstoffe

Gemäß dem bekannten Verfahren zum Herstellen farbiger keramischer Werkstoffe werden keramische Ausgangsmaterialien, beispielsweise Kaolin, Ton, Tonerde, Erdalkalikarbonate, Feldspat, Sand u.dgl. mit Schwermetalloxiden versetzt und dem weiteren üblichen Herstellungsgang für keramische Erzeugnisse, nämlich der Masseaufbereitung, der Formgebung, dem Brand und eventuellen Glasieren unterworfen. Ein besonderer Nachteil dieses Verfahrens ist, daß alle anderen keramischen Massen, die mit den gleichen Fertigungseinrichtungen in Kontakt kommen, verunreinigt werden. Auch sind nur bei größeren Ansätzen die üblichen Einrichtungen geeignet und die erforderlichen Aufwendungen wirtschaftlich tragbar.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Herstellung von farbigen keramischen Werkstoffen aus keramischen Ausgangsmaterialien die geschilderten Mängel nicht auftreten, wenn nach der Masseaufbereitung und Formgebung, die nach den bekannten Verfahren erfolgen können, die einem Glühbrand unterworfenen Formkörper, die stark porös sind, in eine Lösung von mindestens einer löslichen farbigen anorganischen Verbindung getaucht werden, die gegebenenfalls erhitzt wird. Nach dem Tränken und Trocknen erfolgt der Brand wie bei ungefärbter Keramik.

Der für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderliche Glühbrand wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 800 bis 1400°C durchgeführt. Geeignet sind auch Formteile, die im Rahmen der Fertigung bereits in direktem Anschluß an die Formgebung einer Verglühung unterworfen wurden. Eine solche Behandlung ist beispielsweise bei kleinen Bauteilen, wie sie für die moderne Elektroniktechnik benötigt werden, üblich, um den Teilen für die Behandlung vor dem Brennen eine größere Stabilität zu verleihen.

Nach dem Glühbrand, der nur geringe Kosten verursacht, ist der Formkörper im Gegensatz zu den frisch gepreßten Teilen stark porös. Als besonders vorteilhaft hat sich eine offene Porosität von 30-50 % erwiesen.

Durch die Zusätze nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Sintertemperatur des keramischen Erzeugnisses herabgesetzt. Dies kann auch durch lösliche Zusätze erreicht werden, die den Farbton nicht beeinflussen.

Beim Tauchen der porösen Teile in die Lösung der farbigen Schwermetallverbindung können die Formkörper oberflächlich, insbesondere aber auch in ihrer gesamten Masse mit der Lösung der Schwermetallverbindung, insbesondere der Schwermetallsalzlösung, getränkt und damit gefärbt werden. Die Ausfärbung ist homogen und von gleichmäßiger Farbtiefe. Zur Verstärkung der Wirkung kann die Lösung der Verbindungen, insbesondere die Schwermetallsalzlösung erhitzt werden, und es kann auch Vakuum angewendet werden. Wenn erforderlich, kann die Tränkung auch unter längerem Sieden der Lösung durchgeführt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Keramiken in praktisch allen Farbtönen, insbesondere auch in Tiefschwarz herstellbar. Mit den verfügbaren und im Handel erhältlichen löslichen anorganischen Verbindungen sind praktisch alle Farbtöne herstellbar. Meist werden anorganische Schwermetalloxide und lösliche Verbindungen der Metalle der Nebengruppen des Periodischen Systems der Elemente, insbesondere der IV. bis VIII, Nebengruppe eingesetzt. Bevorzugt dienen handelsübliche Salze von Kobalt, Chrom, Mangan, Eisen und Titan in wässriger Lösung.

Geeignete keramische Materialien sind Ton und Kaolin, beispielsweise Kaolinit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Montmorillonit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Tonerde Al_2O_3 , Erdalkalikarbonate oder -oxide und Feldspat. Die Formgebung kann aus entweder einer feucht plastischen Masse, beispielsweise durch Abdrehen, Feuchtpressen, Naßpressen oder durch Trockenpressen erfolgen, auch Gießen unter Verwendung von Gießformen sowie Hubelbearbeitung kann durchgeführt werden, vor allen Dingen kann die Formgebung auch durch Strangpressen erfolgt sein.

Durch dieses neue Einarbeitungsverfahren von Farbstoff in keramische Werkstoffe ist lediglich während des Brennvorganges eine Beeinträchtigung anderer keramischer Werkstücke möglich. Dies läßt sich jedoch, falls erforderlich, leicht beheben durch getrennte Brände oder durch Verwendung von Brennkapseln.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können die verschiedensten gefärbten keramischen Bauteile, insbesondere kleine Bauteile für die Elektroniktechnik hergestellt werden, vor allem Gehäuse für integrierte Schaltungen. Auch schwarze Gehäusedeckel für Flachgehäuse mit äußerst niedriger Lichtdurchlässigkeit sind einwandfrei herstellbar, wodurch oft erst der praktische Einsatz möglich ist.

Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

Aluminiumoxidkeramik mit 97,5 % Al_2O_3 vorgeglüht bei 1000°C wurde in eine wäßrige Lösung getaucht, die auf 100 ml Wasser

6,6 g Eisenchlorid

0,4 g Chromsäureanhydrid

7,6 g Kobaltacetat

u. 4,8 g Mangannitrat

enthält. Nach dem Trocknen bei 110°C wurde der Formkörper bei 1800°C in oxydierender bzw. neutraler Atmosphäre gebrannt. Die schwarz gefärbten Körper zeichneten sich durch eine hohe Festigkeit aus.

Beispiel 2

Aluminiumoxidkeramik mit 97,5 % Al_2O_3 vorgeglüht bei 1000°C wurde in eine Lösung getaucht, die auf 100 ml Wasser

5,9 g Eisenchlorid

0,4 g Chromsäureanhydrid

8,1 g Kobaltacetat

4,9 g Mangannitrat

1,1 g Titansulfat

enthält. Nach dem Trocknen wurde der Formkörper gebrannt. Die

schwarz gefärbten Körper zeichneten sich dadurch aus, daß infolge des Titangehaltes bei einem nachfolgenden Brand in reduzierender Atmosphäre bei 850°C die Schwarzfärbung noch verstärkt wurde.

Beispiel 3

Porzellan wurde bei 800°C verglüht und in eine 15-%ige Kobaltnitratlösung getaucht. Nach dem Brand bei 1350°C zeichnete sich diese Keramik durch intensiven Blaufarbtönen aus.

Beispiel 4

Steatit wurde bei 900°C verglüht und in eine Lösung getaucht, die auf 100 ml Wasser

13,5 g Eisenchlorid

2,5 g Chromsäureanhydrid

7,3 g Kobaltnitrat

enthält. Nach dem Brand bei 1300°C zeichneten sich die Körper durch eine grünbraune Färbung aus.

5 Patentansprüche

0 Figuren

5

Patentansprüche

- ①. Verfahren zum Herstellen farbiger keramischer Werkstoffe, insbesondere für elektrische Bauteile, aus keramischem Ausgangsmaterial durch Masseaufbereitung, Formgebung, Trocknung und Brand, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Masseaufbereitung und Formgebung die einem Glühbrand unterworfenen Formkörper, die stark porös sind, in eine Lösung von mindestens einer löslichen, farbigen, anorganischen Verbindung getaucht werden, die gegebenenfalls erhitzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur für den Glühbrand zwischen 800 und 1400°C liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung längere Zeit bis zum Siedepunkt erhitzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Tauchen bei Vakuum durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß lösliche Verbindungen der Metalle der Nebengruppen des Periodischen Systems der Elemente, insbesondere der IV. bis VIII. Nebengruppe verwendet werden.

1/67/7

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0002620989

WPI ACC NO: 1982-81539E/ 198239

Decorating ceramic to give porphyritic or similar effect - by screen

printing with colour contg. coloured metal cpd. and hydrophilic solvent

Patent Assignee: ZSCHIMMER & SCHWARZ GMBH & CO (ZSCH-N)

Inventor: GUSKI B; MERZ R; WEIAND W

Patent Family (2 patents, 1 countries)

Patent

Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
DE 3109927	A	19820923	DE 3109927	A	19810314	198239 B
DE 3109927	C	19840308	DE 3109927	A	19810314	198411 E

Priority Applications (no., kind, date): DE 3109927 A 19810314

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing	Notes
DE 3109927	A	DE	12			

Alerting Abstract DE A

Prodn. of porphyritic and similar decorative effects on ceramic material is carried out with ceramic colour formulations of coloured metal cpds. (I) dispersed or dissolved in a mixt. of hydrophilic organic solvent (II) and opt. hydrophobic organic solvent (III) and/or water. The colour is applied to the ceramic material by screen printing with a suitable stencil and then the material is dried and fired.

The entire surface can be covered with a ground colour and then one or more decorative colours applied. (I) are salts or oxides, of Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Cr, V, Ti and/or Sb. (II) can be alcohols, glycerol, polyols, polyethylene glycols, esters and/or ethers and (III) terpene, aliphatic or aromatic hydrocarbons, drying oils, esters, ethers, ketones and/or nitrohydrocarbons. The colour can also contain inorganic salts as flux; and viscosity regulators and/or binders, pref. cellulose derivs., polysaccharides, vegetable or synthetic polymers and thickeners, e.g. vegetable gums, resins, polyacrylate, polyvinyl acetate, PVA, PVC and/or silicate thickeners and gelling agents; and the usual preservatives, antifoams and/or corrosion inhibitors.

The process saves time and energy and gives satisfactory mechanical properties and wear resistance.

Equivalent Alerting Abstract DE C

Prodn. of porphyritic and similar decorative effects on ceramic material is carried out with ceramic colour formulations of coloured metal cpds. (I) dispersed or dissolved in a mixt. of hydrophilic organic solvent (II) and opt. hydrophobic organic solvent (III) and/or water. The colour is applied to the ceramic material by screen printing with a suitable stencil and then the material is dried and fired.

The entire surface can be covered with a ground colour and then one or more decorative colours applied. (I) are salts or oxides, of Fe, Ni, Co,

Cu, Mn, Cr, V, Ti and/or Sb. (II) can be alcohols, glycerol, polyols, polyethylene glycols, esters and/or ethers and (III) terpene, aliphatic or aromatic hydrocarbons, drying oils, esters, ethers, ketones and/or nitrohydrocarbons. The colour can also contain inorganic salts as flux; and viscosity regulators and/or binders, pref. cellulose derivs., polysaccharides, vegetable or synthetic polymers and thickeners, e.g. vegetable gums, resins, polyacrylate, polyvinyl acetate, PVA, PVC and/or silicate thickeners and gelling agents; and the usual preservatives, antifoams and/or corrosion inhibitors.

The process saves time and energy and gives satisfactory mechanical properties and wear resistance. (12pp)

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 31 09 927 C 2

⑤ Int. Cl. 3:
B 41 M 1/34
B 41 M 1/12
C 09 B 67/42

⑳ Aktenzeichen: P 31 09 927.0-45
㉑ Anmeldetag: 14. 3. 81
㉒ Offenlegungstag: 23. 9. 82
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 8. 3. 84

DE 31 09 927 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:

Zschimmer & Schwarz GmbH & Co Chemische
Fabriken, 5420 Lahnstein, DE

㉕ Erfinder:

Guski, Bruno, Ing.(grad.), 5420 Lahnstein, DE;
Weiland, Werner, Ing.(grad.), 5433 Siershahn, DE,
Merz, Reinhard, 5409 Dausenau, DE

㉖ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 20 53 440
Larsen: Industrial Printing Inks, 1962, S. 168-171;

㉗ Verfahren zur Herstellung von Porphy- und ähnlichen Dekors auf keramischem Material

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hochverschleißbeständigen, mit Porphy- und ähnlichen Mustereffekten dekoriertem keramischem Material mittels keramischer Farbzubereitungen aus färbenden Metallverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß auf das aus einer einheitlichen Masse bestehende, ungebrannte keramische Material mittels einer mit Porphy- und ähnlichem Dekoreffekt gemusterten Siebdruckschablone eine oder mehrere flüssige keramische Farbzubereitung in Form einer Dispersion oder Lösung einer oder mehrerer färbender Metallverbindungen in einem Gemisch aus hydrophilem organischem Lösemittel allein oder gemeinsam mit hydrophobem organischen Lösemittel und/oder Wasser aufgebracht werden und das dekorierte Material getrocknet und gebrannt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Grundfarbe als Deckauflage und danach ein Porphy- oder ähnlicher Dekor aufgetragen wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fliesen und ähnlichen keramischen Materialien mit Porphy- und ähnlichen Dekors an der Oberfläche. Das Porphy-Dekor ähnelt dem Aussehen von Porphyrgesteinen, die durch farblich mehr oder weniger abgehobene Einsprenglinge in einer gleichmäßigen Grundmasse gekennzeichnet sind.

Es ist bekannt, keramische Fliesen mit Porphy-Dekor herzustellen, indem auf eine keramische Grundmasse eine Schicht eines andersfarbigen Granulates aufgebracht und verpresst wird. Die Herstellung des Porphygranulates erfolgt üblicherweise auf Siebkollergängen und ähnlichen Apparaturen. Aus den DOS 21 22 290 und 22 60 723 ist auch die Herstellung durch Sprühtrocknung und nachgeschaltete Mischaggregate bekannt. Das Granulat kann ferner durch Nachschalten eines Walzwerkes, welches ein besonders splittiges Korn ergibt, verbessert werden. Derartige Verfahren erfordern jedoch einen beträchtlichen maschinellen, zeitlichen und Energieaufwand. Es ist auch versucht worden, keramische Materialien mit Porphyreffekt durch dekorativen Auftrag üblicher keramischer Farbzubereitungen an der Oberfläche herzustellen. Diese reine Oberflächendekoration hat sich aber nicht bewährt, weil das so aufgetragene Porphyrdkor keine genügende Abriebfestigkeit im Gebrauch besitzt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein weniger aufwendiges und energiesparendes Dekorationsverfahren zur Herstellung eines Porphyrdkors zu finden, das zugleich genügende mechanische Beständigkeit und Abriebfestigkeit aufweist.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von hochverschleißbeständigem, mit Porphy- und ähnlichen Mustereffekten dekoriertem keramischem Material mittels keramischer Farbzubereitungen aus färbenden Metallverbindungen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf das aus einer einheitlichen Masse bestehende, ungebrannte keramische Material mittels einer mit Porphy- oder ähnlichem Dekoreffekt gemusterten Siebdruckschablone eine oder mehrere flüssige keramische Farbzubereitungen in Form einer Dispersion oder Lösung einer oder mehrerer färbender Metallverbindungen

in einem Gemisch aus hydrophilem organischem Lösemittel allein oder gemeinsam mit hydrophobem organischem Lösemittel und/oder Wasser aufgebracht werden und das dekorierte Material getrocknet und gebrannt wird.

Auf diese Weise ist es möglich, keramische Materialien mit Porphy- und ähnlichem Dekor-Effekt herzustellen, die den bekannten Verfahren des Auftrages von üblichen Porphykormmassen auf eine keramische Grundmasse in Aussehen und Abriebfestigkeit gleichwertig oder überlegen sind und zugleich niedrigeren Material-, Zeit- und Energieaufwand erfordern.

Die erfindungsgemäßen Farbzubereitungen zum Herstellen von Porphy- und ähnlichen Dekor-Effekten auf keramischem Material sind dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere färbende Metallverbindungen in einem Gemisch aus hydrophilem organischem Lösemittel allein oder gemeinsam mit hydrophobem organischem Lösemittel und/oder Wasser dispergiert oder gelöst sind.

Als färbende Metallverbindungen werden anorganische und organische Salze wie z. B. Chloride, Nitrate, Carbonate, Carboxylate und Metallsalze sowie Oxide der Metalle Eisen, Nickel, Cobalt, Kupfer, Mangan, Chrom, Vanadium, Titan und Antimon eingesetzt, wobei auch Kombinationen mehrerer Metalle und Verbindungen möglich sind.

Zur Verbesserung der Fließ Eigenschaften, des Eindringvermögens und der Reaktion beim Brennen können außerdem Flußmittel in Form von anorganischen Salzen wie z. B. Bleiverbindungen, Borverbindungen u. a. zugesetzt werden.

Als hydrophiles organisches Lösemittel, in dem die Metallverbindungen dispergiert oder angelöst werden, kommen z. B. Alkohole, Glycerin, Polyole, Polyäthylenglykole, Polypropylenglykole, Ester, Äther u. a., als hydrophobes organisches Lösemittel Terpenkohlenwasserstoffe, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, trocknende Öle, Ester wie z. B. Glycerinbutylester, Äthylhexylphthalat, Milchsäureester, Äther, Ketone wie z. B. Methylbutylketon, Isophoron, Nitrokohlenwasserstoffe wie z. B. Nitropropan u. a. in Betracht.

Die Verarbeitungseigenschaften dieser Zubereitungen werden durch Zugabe weiterer, vorwiegend höhermolekularer Substanzen eingestellt, die viskositätsregulierend bzw. als Bindemittel wirken. Hierzu gehören z. B. Cellulosederivate wie Celluloseäther, Polysaccharide, pflanzliche und synthetische Polymere und Verdickungsmittel wie Pflanzengummen, Harze, Polyacrylate, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, lösliche Kunststoffe, silikatische Verdickungs- und Geliermittel wie z. B. solche aus der Montmorillonitgruppe, u. a. Die Zubereitungen können gleichzeitig übliche Konservierungsmittel, Antischaummittel und Korrosionsschutzmittel eingearbeitet enthalten.

Die Einstellung der Farbzubereitung kann sowohl wasserfrei allein mit hydrophilem Lösemittel oder in Kombination mit hydrophobem Lösemittel, als auch mit zusätzlichem Wassergehalt in Form von Dispersionen, Emulsionen oder Lösungen erfolgen. Die färbenden Metallverbindungen werden in dem aus Lösemittel, Flußmittel, Zubereitungsmittel, Wasser und sonstigen Bestandteilen bestehenden Gemisch dispergiert bzw. gelöst oder in gelöster bzw. dispergierter Form zugesetzt.

Die Farbzubereitungen dringen nach ihrem Auftrag auf die Oberfläche der rohen oder vorgebrannten Keramikteile und beim Brennen in die Tiefe des Scherbens ein. Es entsteht dadurch kein bloß an der Oberfläche haf-

tender Farbauftrag, der stärkerer mechanischer Beanspruchung und Abrieb nicht standhält, sondern eine tieferreichende Anfärbung bzw. Durchfärbung des Scherbens von der Auftragsseite her. Dieser porphyrtig oder ähnlich gemustert gefärbte Bereich besitzt die gleiche materielle Zusammensetzung wie der nicht durchgefärbte Bereich, so daß beide Bereiche eine einheitliche Gesamt-Scherbenmasse darstellen, die lediglich auf der Auftragsseite zusätzlich gefärbt ist. Daher ist auch die keramische Verschleißbeständigkeit des Gesamtscherbens einheitlich und nicht nach gefärbtem und ungefärbtem Anteil bereichs- oder schichtenweise unterschieden. Die dadurch erreichte Abriebfestigkeit des Dekors steht den nach bekannten Verfahren hergestellten Porphyreffekten nicht nach oder ist ihnen überlegen. Der beschriebene Auftrag kann auch auf bereits glasiertem Scherben erfolgen. Das charakteristische, körnige Porphyrdekor läßt sich mit den beschriebenen Farbzubereitungen durch Auftrag nach den üblichen Methoden wie Walzen, Schleudern, Spritzen, Pinseln oder Schablonen nicht in der notwendigen Feinheit und Struktur erreichen. Zur Erzielung eines naturgetreu aussehenden Porphyrdekor-Effekte mit den beschriebenen Farbzubereitungen hat es sich vielmehr als notwendig erwiesen, den Auftrag nach dem Siebdruckverfahren mittels Siebdruckschablone durchzuführen.

Nur mittels Siebdruck läßt sich infolge Art und Feinheit der Siebdruckgewebe, der flexiblen Motiv- und Mustergestaltung und ihrer Übertragbarkeit auf die Druckschablone der Porphy-Effekt hinsichtlich Fein- oder Grobkörnigkeit, Flächenmusterung etc. so naturgetreu nachahmen, wie es nach keiner anderen bekannten Methode der Fall ist. Es ist daher kennzeichnend für das Verfahren der Erfindung, daß der Porphy-Effekt mittels der erfindungsgemäßen Farbzubereitungen durch Farbauftrag nach dem Siebdruckverfahren erzielt wird. Die Herstellung der Siebdruckschablonen mit dem Porphy-Dekor oder einem ähnlichen Dekor-Effekt kann auf dem bekannten photographischen Weg geschehen.

Die Arbeitsweise kann z. B. auch so erfolgen, daß zunächst flächendeckend mittels Siebdruckschablone eine Grundfarblage aufgedruckt wird und durch Überdrucken in einem anschließenden, zweiten Druckvorgang oder gegebenenfalls weiteren Druckvorgängen das zu erzielende Porphy-Dekor oder ein ähnlicher Effekt erreicht wird. Für besondere Effekte kann die Dekoration des keramischen Materials auch durch Unter- und/oder Aufglasurdruck mit den erfindungsgemäßen Farbzubereitungen erfolgen, gegebenenfalls als Kombination aus ungemustertem Grundfarbenauftrag unter der Glasur und Dekorauftrag auf der Glasur.

Die folgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Farbzubereitungen und das Verfahren zur Herstellung der Porphy- und ähnlichen Dekor-Effekte damit näher erläutern, ohne auf die angeführten Zubereitungen beschränkt zu sein.

1. Beispiele für Farbzubereitungen:

- a) 10 T. Kobaltcarbonat (Kobaltoxid)
- 70 T. Dipenten

- 20 T. Polyacrylharz
- b) 50 T. Kupferoleat
- 50 T. Terpenalkohol
- c) 15 T. Nickelchlorid
- 20 T. Celluloseäther
- 50 T. Polypropylenglykol
- 15 T. Wasser
- d) 20 T. Kobaltnitrat
- 10 T. Stärkeäther
- 70 T. Wasser
- e) 20 T. Kupfernitrat
- 10 T. Chromchlorid
- 20 T. Wasser
- 20 T. Polyvinylacetat
- 30 T. Äthanol
- f) 14 T. Kobaltnitrat
- 14 T. Eisenchlorid
- 3,5 T. Kobaltoxid
- 3,5 T. Nickeloxid
- 65 T. Polyäthylenglykol
- g) 59,0 T. Kobaltchlorid
- 5 T. Polyvinylalkohol
- 8 T. Wasser
- 7,5 T. Polyäthylenglykol
- 10,0 T. Glycerin
- 0,3 T. Fettalkohol
- 0,2 T. Konservierungsmittel
- h) 30 T. Mangan(II)-acetat
- 45 T. 1,2-Propylenglykol
- 20 T. Wasser
- 5 T. Pflanzengummi

2. Beispiele für Herstellung der Porphy- und ähnlicher Dekor-Effekte:

- a) Die unter Beispiel 1 a), 1 c) und 1 e) beschriebenen Farbzubereitungen wurden nach dem Siebdruckverfahren mit einer Porphyrdekor-Schablone auf eine andersfarbige Grundschrift aufgetragen, die zuvor mittels ungemusterter Leerschablone auf Fliesenrohlinge aufgebracht worden war. Die so bedruckten Fliesen wurden getrocknet und bei Temperaturen von 1100 bis 1250° C gebrannt.
- b) Die unter Beispiel 1 b) und 1 d) beschriebenen Farbzubereitungen wurden auf mit roher Zirkon-Glasur versehene Fliesen mittels Siebdruckschablone, die eine porphyrtige Musterung trug, aufgebracht, getrocknet und danach eingebrannt.
- c) Die Farbzubereitungen nach 1 f), 1 g) und 1 h) wurden auf einen rohen unglasierten Steinzeugscherben mittels porphyrtig gemusterter Siebdruckschablone aufgetragen, getrocknet und danach eingebrannt.

Die Prüfung der nach Beispiel 2 hergestellten Fliesen auf Oberflächenverschleißbeständigkeit im PEI-Gerät ergab die Verschleißgruppe IV.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 34 24 777 C 2

⑤1 Int. Cl.⁸:
A 61 K 6/033
A 61 L 27/00

②1 Aktenzeichen: P 34 24 777.7-42
②2 Anmeldetag: 5. 7. 84
④3 Offenlegungstag: 17. 1. 85
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 3. 8. 95

DE 3424777 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
08.07.83 JP P58-125164 29.10.83 JP P58-203546
⑦3 Patentinhaber:
Kyushu Refractories Co., Ltd., Bizen, Okayama, JP
⑦4 Vertreter:
Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr. rer. nat., 80331
München; Schön, A., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 8000
München; Hertel, W., Dipl.-Phys.; Lewald, D.,
Dipl.-Ing., 80331 München; Otto, D., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:
Watanabe, Akira, Okayama, JP; Takeuchi,
Yoshimitsu, Bizen, Okayama, JP; Kihara, Seiji, Bizen,
Okayama, JP

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS	26 20 891
DE-AS	23 28 100
DE	31 42 813 A1
DE-OS	30 38 047
DE-OS	26 20 890
DE-OS	26 06 540
DE-OS	25 34 504
DE-OS	24 15 333
DE-OS	23 47 591
DD	1 56 571
CH	6 04 701
GB	20 80 281
US	43 66 253 A
US	41 89 325 A
US	39 81 736
US	32 41 935

⑤4 Künstliche Zahnmaterialien

DE 34 24 777 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zahnmaterialien auf der Basis von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien mit einem Farbton, der demjenigen von natürlichen Zähnen entspricht oder weitgehend ähnlich ist. Die erfindungs-
 5 ge-
 10 maßen Zahnmaterialien sind solche Materialien, die für Kroneneinlagen oder Brücken (nachfolgend als Zahnkronen bezeichnet) sowie künstliche Zähne, wobei Zahnwurzeln oder Implantate (nachfolgend als Zahnwurzeln bezeichnet) mit den Zahnkronen kombiniert werden, verwendet werden.

Materialien, die in herkömmlicher Weise für die Wiederherstellung von Zahnkronen oder Zahnwurzeln verwendet werden, bestehen aus Metallen und Kunststoffen. Diese Materialien haben jedoch folgende Nachteile. Zunächst besitzen sie eine sehr schlechte Affinität gegenüber dem lebenden Körper, wobei eine derartige
 10 Affinität eines der wichtigsten Merkmale eines medizinischen Materials ist. Außerdem werden je nach ihren Verwendungsbedingungen Metalle oder Kunststoffe ausgelaugt, was schädliche Wirkungen gegenüber dem lebenden Körper bedingt. Zur Lösung dieser Probleme wurden Versuche unternommen, keramische Materialien, wie Aluminiumoxid, als vorstehend erwähnte Zahnmaterialien einzusetzen. Diese keramischen Materialien
 15 sind jedoch gegenüber den vorstehend erwähnten nur insofern besser, als sie keine schädlichen Einflüsse gegenüber dem lebenden Körper ausüben, wobei sie jedoch auch eine geringe Affinität zu dem lebenden Körper besitzen.

Als Materialien, die frei von den vorstehend erwähnten Nachteilen der verschiedenen Materialtypen sind, werden Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien eingesetzt. Diese Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien
 20 sind ideal als Zahnmaterialien im Hinblick auf ihre nachfolgend erwähnten Eigenschaften.

(1) Wie natürliche Zähne bestehen diese Materialien hauptsächlich aus Phosphor und Calcium und besitzen daher eine gute Affinität zu dem Zahnfleischgewebe.

(2) Durch Kristallisation wird ihre Festigkeit verbessert. Darüber hinaus ist ihre Härte praktisch die gleiche wie diejenige von natürlichen Zähnen. Daher ist der Abrieb beim Kauen gering.
 25

(3) Während der Verwendung erfolgt keine Auslaugung von Materialkomponenten aufgrund von Speichel oder Nahrungsmitteln. Sollte dennoch eine derartige Auslaugung erfolgen, dann beeinflussen die ausgelaugten Materialkomponenten nicht den menschlichen Körper, da sie mit den Komponenten von natürlichen Zähnen identisch sind.

(4) Ihre Schmelzpunkte sind denen von metallischen Materialien ähnlich, so daß sie nach dem Wachsverfahren vergossen werden können.
 30

Die Nachteile dieser an sich ausgezeichneten Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien bestehen darin, daß sie einen weißlichen Farbton und ein schlechtes ästhetisches Aussehen besitzen, das auf dem Unterschied in dem
 35 Farbton gegenüber dem Farbton von natürlichen Zähnen beruht.

Zur Verbesserung des ästhetischen Aussehens von metallischen Materialien werden Beschichtungsverfahren angewendet. Diese Beschichtungsverfahren bestehen aus dem Harzbeschichtungsverfahren, wobei eine Beschichtung mit einem Hauptacrylharz durchgeführt wird, und, dem Porzellanbeschichtungsverfahren, wobei durch Brennen unter Einsatz von keramischen Materialien ein Überzug aufgebracht wird.

Alle diese Verfahren sind jedoch dann nachteilig, wenn der ganze Teil einer künstlichen Zahnkrone aus Harz oder Porzellan hergestellt wird. Bei der Porzellanbeschichtung muß dann, wenn ein besonderer ästhetischer Effekt erforderlich ist, das Beschichten und Brennen für drei Schichten wiederholt werden, und zwar zur Erzielung einer undurchsichtigen Schicht, einer Dentinschicht und einer Schmelzschicht. Daher ist der Zeit- und Kostenaufwand für dieses Verfahren beträchtlich.
 40

Es ist daher vorzuziehen, die Ausgangsmaterialien selbst durch Zugabe von Färbemitteln zu diesen Materialien zu färben. Die Zugabe von Pigmenten ist jedoch insofern problematisch, als derartige Pigmente den lebenden Körper beim allmählichen Auslaugen während des Einsatzes von künstlichen Zähnen, in denen sie enthalten sind, in nachteiliger Weise beeinflussen können.
 45

Calciumphosphatsysteme besaßen bisher den Nachteil eines geringen Festigkeitsgrades und einer Neigung zum leichten Zerschlagen (Brüchigkeit). Wird Calciumphosphatglas kristallisiert, dann wird es fester als Glas und auch die Brüchigkeit des Glases läßt sich herabsetzen, so daß die vorstehenden Schwierigkeiten in beträchtlichem Umfange gemindert werden können. Dennoch treten im Falle einer Verwendung von Glasphosphatkristallen als Zahnmaterialien Fälle auf, in denen eine weitere Verbesserung der Festigkeit erforderlich ist. Insbesondere ist die Zähigkeit noch nicht ausreichend, obwohl sie im Vergleich zu Glas durch die Kristallisation merklich verbessert wird.
 50
 55

In US 43 66 253 wird ein $P_2O_5-SiO_2-GeO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ -Erdalkalioxidmaterial beschrieben. Dieses Material enthält insgesamt über 27 Gew.-% SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 und Al_2O_3 , was die Schmelztemperatur und die Viskosität der Schmelze sehr erhöht. Die aus diesem Material gefertigten Produkte haben eine trübe Farbe und eine geringe Transparenz.

DE-31 42 813 A1 zeigt ein Phosphatglas, das einer Temperaturbehandlung in einem Temperaturgradienten unterzogen wird, wobei eine Glaskeramik mit orientierten, faserartigen Kristallen erhalten wird.

US 41 89 325 zeigt ein $Li_2O-Al_2O_3-CaO-SiO_2$ -System, d. h. ein Calciumsilikatsystem. Materialien auf Calciumsilikatbasis haben das Problem, daß sie nicht gut auskristallisieren und die Farbe leicht blau ist.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, Zahnmaterialien auf der Grundlage von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien zu schaffen, die ein hervorragendes ästhetisches Aussehen besitzen und daher ideal zur Herstellung von künstlichen Zähnen sind. Damit diese Materialien ästhetisch sind, müssen sie eine Farbtönung sowie eine Transparenz besitzen, die weitgehend der Farbtönung und der Transparenz von natürlichen Zähnen ähnlich ist und diesen Kriterien sehr nahe kommt, wobei sich diese Parameter während der Herstellung
 60
 65

derartiger Materialien leicht beeinflussen lassen müssen. Ferner sollen die erfindungsgemäßen Zahnmaterialien eine hohe Festigkeit und Zähigkeit besitzen.

Diese Aufgabe wird durch die Erfindung durch ein Zahnmaterial gemäß Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Demgemäß werden in einem Calciumphosphatausgangsmaterial Farbkomponenten eingebracht. In einigen Fällen können zusätzlich zu diesen Färbekomponenten Färbemittel zugesetzt werden. Dann werden die Mischungen zur Gewinnung von geschmolzenen Gläsern verarbeitet. Diese Gläser werden zur Gewinnung von Zahnkronen, Teilen aus Zahnkronen und Zahnwurzeln vergossen. Anschließend werden die vergossenen Produkte kristallisiert. Zu diesem Zeitpunkt wird der natürliche Farbton von natürlichen Zähnen erhalten. Ferner können in die Ausgangsmaterialien Verbindungen der Seltenen Erden eingebracht werden, um eine weitere Verbesserung der Festigkeit sowie der Zähigkeit der Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien zu erzielen.

Erfindungsgemäß wird die Farbtönung von natürlichen Zähnen nicht durch die Farbe der Färbemittel erzielt, sondern durch die Reaktion zwischen den Färbemitteln und den Komponenten der Calciumphosphate, die als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden. Daher wird der gewünschte Farbton nur dann erreicht, nachdem das Vermischen, das Schmelzen, das Gießen und das Kristallisieren durchgeführt worden sind. Ferner besitzen die erfindungsgemäßen Zahnmaterialien nicht nur den Farbton von natürlichen Zähnen, sondern auch deren Transparenz. Durch Steuerung der Bedingungen, wie der jeweiligen Kombinationen, des Mischverhältnisses der Färbekomponenten untereinander, des Verhältnisses der Färbekomponente zu den Ausgangsmaterialien läßt sich der erzielbare Farbton genau einstellen. Daher können die erfindungsgemäßen Zahnmaterialien dem Farbton eines jeden einzelnen Zahns sowie dem Farbton von Zähnen an verschiedenen Positionen, beispielsweise dem Farbton von Vorderzähnen oder Backenzähnen, angepaßt werden.

Zur Verbesserung der Festigkeit und der Zähigkeit der Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien werden vorzugsweise Verbindungen der Seltenen Erden dem Glas vor der Kristallisation zugesetzt. Die zugesetzten Verbindungen der Seltenen Erden werden dadurch dispergiert, daß sie während der Vitrifikation des Calciumphosphatmaterials Oxide werden. Werden die Calciumphosphatgläser kristallisiert, dann wirken diese Oxide der Seltenen Erden zur Beschleunigung der Bildung einer großen Anzahl von Kristallkeimen an der Grenzfläche zu den Gläsern und hemmen das Wachstum der Kristallkörner. Dies bedingt, daß das Calciumphosphatglas zu Aggregaten mit kleinen Kristallkörnern kristallisiert. Auf diese Weise werden die Festigkeit und die Zähigkeit merklich verbessert. Die Verbesserung der Festigkeit und Zähigkeit von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien durch Zugabe von Oxiden der Seltenen Erden gemäß vorliegender Erfindung wird auch dann erzielt, wenn Färbekomponenten und Färbemittel zugesetzt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf Zahnmaterialien beschrieben, die unter Einsatz von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien erhalten worden sind.

Die Grundaussgangsmaterialien des Calciumphosphatsystems, das erfindungsgemäß verwendet wird, sind Verbindungen, die Calcium enthalten und CaO durch Calcinieren erzeugen, sowie Verbindungen, die Phosphor enthalten und ebenfalls Oxide von Phosphor beim Calcinieren liefern, wie P_2O_5 . Als Calcium enthaltende Verbindungen können Calciumoxid, Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Calciumhydrogencarbonat, basisches Calciumcarbonat sowie Calciumsalze von organischen Säuren, wie Calciumoxalat, Calciumacetat, verwendet werden. Als Phosphor enthaltende Verbindungen können beispielsweise Orthophosphorsäure, Metaphosphorsäure sowie Polyphosphorsäuren, wie Pyrophosphorsäure, Triphosphorsäure, Trimetaphosphorsäure, Tetrametaphosphorsäure, oder Ammoniumsalze dieser Phosphorsäuren verwendet werden. Auch Calciumsalze von Phosphorsäuren, wie Calciumhydrogenphosphat, Calciumdihydrogenphosphat, Calciumphosphat, Calciumpyrophosphat, Calciumpolyphosphat, sowie verschiedene Apatite, können als einzelne Verbindung oder in Mischung mit anderen Calcium enthaltenden Verbindungen oder Phosphor enthaltenden Verbindungen eingesetzt werden.

Das Verhältnis der Calcium enthaltenden Verbindungen zu den Phosphor enthaltenden Verbindungen beträgt 0,35 bis 1,7 und vorzugsweise 0,45 bis 0,7 bezüglich des Atomverhältnisses von Calcium zu Phosphor (Ca/P) in diesen Verbindungen. Übersteigt das vorstehend erwähnte Atomverhältnis den Wert von 1,7, dann wird der Schmelzpunkt extrem hoch und auch die Vitrifikation läuft nicht mehr ab. Demgemäß tritt während des Abkühlens eine Devitrifikation auf. Tritt eine derartige Devitrifikation auf, dann treten grobe Kristallkörner in dem Calciumphosphat in der Struktur auf, was eine merklich verschlechterte Bruchigkeit sowie eine verminderte Zähigkeit bedingt. Wird andererseits das Atomverhältnis auf Werte unterhalb 0,35 herabgesetzt, dann wird zwar der Schmelzpunkt erniedrigt und die Vitrifikation erleichtert, die nachfolgend beschriebene Kristallisation wird jedoch verzögert, was eine chemische Instabilität bedingt, die durch die Freisetzung von Phosphorsäure verursacht wird.

Die erfindungsgemäßen Zahnmaterialien zeichnen sich dadurch aus, daß in die vorstehend erwähnten Ausgangsmaterialien eine Nickelkomponente sowie weitere eine, zwei oder mehrere Komponenten, vorzugsweise zwei bis drei Komponenten, als Färbekomponenten eingemischt werden, die aus den nachfolgend angegebenen Verbindungen ausgewählt werden. Diese Verbindungen sind solche, die Eisen, Mangan, Cer, Titan Wolfram, enthalten und als Färbemittel für die vor stehend erwähnten Ausgangsmaterialien eingesetzt werden. Sie werden während des Schmelzverfahrens, auf das nachfolgend näher eingegangen wird, in Oxide umgewandelt. Diese Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Acetate, Sulfide, Nitrate, Carbonate und Ammoniumsalze der vorstehend erwähnten Metalle.

Die gewünschten Farbtönungen lassen sich durch Vermischen einer, zwei oder mehrerer Komponenten dieser Färbekomponenten in einem spezifischen Verhältnis erzielen. Werden als Färbekomponenten zwei oder mehrere verwendet, dann richtet sich die Farbtönung nach der Kombination und dem Zusammensetzungsverhältnis der Komponenten. Wie in dem vorstehend erwähnten Falle schwankt die Schattierung (Dunkelheit) der Farbe in Abhängigkeit von dem Zusatzverhältnis der Gesamtmenge der Färbekomponenten. Die Tabelle 1 zeigt die

bevorzugten Kombinationen und Zusammensetzungsverhältnisse der Färbekomponenten beim Zusatz von zwei und drei Färbekomponenten.

Tabelle 1

5	Komponentensystem	Zusammensetzungsverhältnis
	Binäres System	
	Fe—Ni	Fe 0,3—0,6; Ni 0,4—0,7
10	Ti—Ni	Ti 0,5—0,8; Ni 0,2—0,5
	Mn—Ni	Mn 0,5—0,9; Ni 0,1—0,5
	Ternäres System	
	Fe—Mn—Ni	Fe 0,2—0,4; Mn 0,2—0,6; Ni 0,2—0,4
15	Ce—Ti—Ni	Ce 0,2—0,5; Ti 0,2—0,7; Ni 0,1—0,3
	Fe—Ce—Ni	Fe 0,2—0,6; Ce 0,2—0,4; Ni 0,2—0,4
	Bemerkungen	

Das Zusammensetzungsverhältnis wird durch das Gewichtsverhältnis nach der Umwandlung in Oxide (in Oxidäquivalent) zum Ausdruck gebracht.

(Gesamtmenge der Färbekomponente = 1)

Die Gesamtmenge der zugesetzten Färbekomponente beträgt 0,01 bis 15 Gew.-Teile und vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Calciumphosphatausgangsmaterials, wobei die Berechnung auf der Grundlage der Oxide erfolgt. Liegt die zugesetzte Menge unterhalb 0,01 Gew.-%, dann ist die Färbung unzureichend und die Farbe wird durch die weiße Farbe des Calciumphosphat-Glaskeramikmaterials überdeckt. Übersteigt sie andererseits 15 Gew.-%, dann wird nicht nur die Farbe nach der Kristallisation zu dunkel, sondern auch der Schmelzpunkt der Mischung wird zu hoch und die Viskosität der Schmelze nimmt zu, so daß sie schwierig zu vergießen ist.

Wie vorstehend erwähnt, liefern die erfindungsgemäßen Zahnmaterialien auf der Basis von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien eine Farbtönung, die derjenigen von natürlichen Zähnen ähnlich ist, und zwar durch die Zugabe der Färbekomponenten. Ferner kann durch die weitere Zugabe von Al_2O_3 und/oder SiO_2 das ästhetische Aussehen zusätzlich verbessert werden. Eine derartige Zugabe kann man zusätzlich zu den Oxiden, Hydroxiden, Hydroxycarbonaten, Carbonaten, Nitraten, Ammoniumsalzen, die während des Schmelzverfahrens Oxide werden, verwenden. Diese Komponenten wirken dahingehend, die Farbeinstellung zum Zeitpunkt der Färbung durch Umsetzung der Färbekomponenten mit den Calciumphosphatkomponenten, die das Ausgangsmaterial bilden, zu erleichtern. Die Menge derartiger zugesetzter Hilfskomponenten beträgt 10 Gew.-% oder weniger und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Calciumphosphats als Ausgangsmaterial, und zwar auf der Grundlage der Oxide, in welche diese Komponenten umgewandelt werden. Beträgt die Menge mehr als 10 Gew.-%, dann ist das Ergebnis deshalb unbefriedigend, weil die Viskosität der Schmelze zunimmt und sich das Gießen schwierig gestaltet.

Die Oxide von Seltenen Erden, die zur Verbesserung der Festigkeit und Zähigkeit der kristallinen Calciumphosphatgläser zugesetzt werden, werden in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Calciumphosphatmaterialien, zugegeben. Sie werden in Form von Oxiden sowie von Carbonaten, Hydroxiden, Nitraten zugesetzt. Diese Seltenen Erden werden durch Einmischen eines, zwei oder mehrerer Typen verwendet, wobei es zweckmäßig ist, wenn Yttrium (Y), Lanthan (La) oder Cer (Ce) in den einzumischenden Seltenen Erden enthalten sind.

Ein Beispiel für ein Verfahren zur Herstellung von Zahnmaterialien auf der Basis von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien gemäß vorliegender Erfindung wird nachfolgend angegeben.

Die Calciumverbindung, die Phosphat enthaltende Verbindung und die Färbekomponente werden jeweils ausgewogen und gründlich vermisch. Erforderlichenfalls werden ein Färbemittel und eine Verbindung einer Seltenen Erde ebenfalls ausgewogen und zusammen mit den vorstehenden Komponenten vermisch. Liegen diese Komponenten in festem Zustand vor, dann werden sie vor dem Vermischen pulverisiert. Die auf diese Weise erhaltene Mischung der Ausgangsmaterialien wird in ein geeignetes Gefäß eingebracht und durch Erhitzen auf mehr als 900°C und vorzugsweise 1000 bis 1600°C geschmolzen. Als Schmelzgefäß kann jedes Gefäß aus einem Material verwendet werden, das nicht durch die Schmelze erheblich beschädigt (erodiert) wird. Platin ist am zweckmäßigsten, infolge seines hohen Preises können auch Gefäße aus Aluminiumoxid oder Zirkonoxid verwendet werden, wobei jedoch derartige Gefäße an ihrer Oberfläche leicht erodiert werden. Die Schmelztemperatur schwankt mit dem Verhältnis der Ausgangsmaterialien. Wird der vorstehend erwähnte Temperaturbereich eingehalten, dann kann die Viskosität der Schmelze ausreichend niedrig und optimal zum Vergießen gehalten werden. Steigt die Schmelztemperatur an und überschreitet insbesondere 1700°C, dann beginnt die Phosphorkomponente zu verdampfen und die Zusammensetzung nimmt allmählich einen zu hohen Gehalt an Calcium an, während der Schmelzpunkt allmählich nach oben wandert. Daher ist in dieser Beziehung vorsichtig zu verfahren. Die vorstehend erwähnte Schmelze wird zu einem glasartigen Zustand abgekühlt. Zum Abkühlen kann jede Methode angewendet werden.

Das auf diese Weise erhaltene glasartige Material wird durch ein Zentrifugalgießverfahren, Druckgießverfahren oder Vakuum-Druck-Gießverfahren unter Verwendung von verlorenen Wachsformen verformt oder zu den

jeweiligen Formen durch Druckverformung nach einer Pulverisation zu feinen Körnern verarbeitet.

Wendet man das Gießverfahren an, dann liegt die Schmelztemperatur oberhalb 900°C, vorzugsweise bei 1000 bis 1600 °C. Das Verfahren unter Verwendung verlorener Wachsformen ist die Methode, die für metallische Materialien angewendet wird. Werden Calciumphosphate erfindungsgemäß mit einem Verhältnis Ca/P von 0,35 bis 1,7 verwendet, dann sind ihre Schmelzpunkte und Viskositäten praktisch die gleichen von metallischen Materialien. Daher können sie nach dem Verfahren der verlorenen Wachsformen vergossen werden.

Da die auf diese Weise erhaltenen Zahnkronen in einem glasartigen Zustand vorliegen, werden sie zur Durchführung einer Kristallisation weiterverarbeitet. Zu diesem Zweck werden sie in einer geeigneten Heizvorrichtung, wie in einem elektrischen Ofen, erhitzt. Die Heizgeschwindigkeit beträgt 50 bis 400°C/h, die Heiztemperatur 500 bis 900°C und die Heizdauer 0,5 bis 100 h. Durch dieses Kristallisationsverfahren wird die Färbekomponente, die mit der Calciumphosphatkomponente reagiert, in die Kristalle eingebracht und stabilisiert. Gleichzeitig liefert sie die Farbtonung, die nahe derjenigen eines natürlichen Zahnes kommt.

Die Zahnmaterialien auf der Basis von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien gemäß vorliegender Erfindung besitzen gegenüber herkömmlichen Zahnmaterialien folgende charakteristische Merkmale:

1. Es handelt sich um Calciumphosphatmaterialien, die ideal als Zahnmaterialien sind, da ihre Komponenten und Eigenschaften ähnlich sind denjenigen von natürlichen Zähnen, wobei ihre Farbtonung ungefähr derjenigen von natürlichen Zähnen entspricht, so daß sie in ästhetischer Hinsicht zufriedenstellend sind.
2. Die Farbtonung kann durch Steuerung des Typs und der Menge der Färbekomponenten variiert werden, und es ist möglich, die jeweils passende Farbe zu erzielen.
3. Die Färbekomponenten reagieren mit den Ausgangsmaterialien. Die Färbung wird als Ergebnis dieser Reaktion erzielt und gleichzeitig werden die Färbekomponenten unlöslich. Darüber hinaus werden die Färbekomponenten in die Kristalle eingebaut. Daher ist es absolut nicht möglich, diese Färbekomponenten auszulaugen.
4. Für die Zugabe der Färbekomponenten in die Ausgangsmaterialien wird genau das herkömmliche Verfahren verwendet. Auf diese Weise ist die Verwendung von komplizierten Färbeverfahren, wie zum Beschichten von Porzellan, nicht mehr erforderlich.
5. Durch weitere Zugabe der Färbehilfsmittel dann das ästhetische Aussehen noch weiter verbessert werden.
6. Sind Oxide der Seltenen Erden in dem Material enthalten, dann werden die Festigkeit und die Zähigkeit verbessert.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsformen näher erläutert.

Ausführungsform 1

Feine Teilchen aus Calciumcarbonat und Phosphorsäure werden in der Weise ausgewogen, daß das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor (Ca/P) 1,0 beträgt. Als Färbekomponenten werden 1,0 Gew.-% eines gemischten Pulvers aus CeO₂ (40 Gew.-%), TiO₂ (40 Gew.-%) und NiO (20 Gew.-%) zugesetzt. Die auf diese Weise erhaltene Mischung wird in einen Platintiegel gegeben und auf 1250°C in einem elektrischen Ofen zum Schmelzen erhitzt, wobei diese Temperatur 2 h aufrechterhalten wird. Das geschmolzene Material wird in ein Aluminiumoxidschiffchen vergossen und abgekühlt. Die Probe besteht zu diesem Zeitpunkt aus einem gelblich-braunen Glas. Dieses Glas wird erneut in den elektrischen Ofen eingebracht und auf 620°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 100°C/h zur Beendigung seiner Kristallisation erhitzt. Der Farbton nach der Kristallisation ist leicht gräulich-elfenbeinfarben und ähnelt weitgehend dem Farbton von natürlichen Zähnen. Die Vickers-Härte des kristallisierten Glases beträgt mehr als 432 kg/mm².

Vergleichsausführungsform 1

Kristallisiertes Glas wird nach der gleichen Methode wie in der Ausführungsform 1 erhalten, mit der Ausnahme, daß keine Färbekomponenten zugesetzt werden. Das auf diese Weise erhaltene Produkt besitzt eine weiße Farbe und zeigt nicht den hellgelben Farbton von natürlichen Zähnen. Die Vickers-Härte beträgt 420 kg/mm².

Vergleichsausführungsform 2

In ein Calciumsilikatglaspulver werden die gleichen Komponenten wie im Falle der Ausführungsform 1 in den gleichen Mengen eingebracht und die Mischung wird nach dem Schmelzen zur Kristallisation verarbeitet. Die Mischung kristallisiert jedoch nicht und ihre Farbe ist leicht blau.

Ausführungsform 2

Calciumcarbonat und Phosphorsäure werden derart ausgewogen, daß ein Ca/P-Atomverhältnis von 1,0 eingestellt wird. Als Färbekomponente wird ein gemischtes Pulver in einer Menge von 1,0 Gew.-% zugesetzt, das 30 Gew.-% Fe₂O₃, 40 Gew.-% MnO₂ und 30 Gew.-% NiO enthält. Als Färbehilfsmittel werden 1,0 Gew.-% Al₂O₃ und 3,0 Gew.-% SiO₂ zugesetzt. Dann wird die Mischung all dieser Komponenten aufgeschmolzen, vergossen und unter den gleichen Bedingungen wie im Falle der Ausführungsform 1 kristallisiert. Der Farbton nach der Kristallisation ist leicht elfenbeinfarben. Wird das Zusammensetzungsverhältnis der Färbekomponenten auf 40 Gew.-% Fe₂O₃, 34 Gew.-% MnO₂ und 29 Gew.-% NiO abgeändert, dann schlägt die Farbe in

Elfenbein mit stärkerem Gelbton um. Wird das Verhältnis weiterhin auf 26 Gew.-% Fe_2O_3 , 34 Gew.-% MnO_2 und 40 Gew.-% NiO abgeändert, dann wird ein Produkt mit einer stärkeren Hautfarbe erhalten. In beiden Fällen beträgt die Vickers-Härte 400 bis 432 kg/mm².

Wie vorstehend erwähnt, bedingt die Zugabe der Färbekomponenten und die anschließende Verarbeitung unter Kristallisation, daß die erfindungsgemäß erhaltenen Produkte ausgehend von der weißen Farbe von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien eine Elfenbeinfarbe annehmen (Vergleichsausführungsform 1). Auf diese Weise können Produkte mit einem Farbton erhalten werden, der weitgehendst demjenigen von natürlichen Zähnen ähnlich ist, wobei die physikalischen Eigenschaften, wie die Härte, ebenfalls denjenigen von natürlichen Zähnen ähneln. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Farbe der Produkte gemäß vorliegender Erfindung auf die den Calciumphosphatausgangsmaterialien eigene Färbung zurückgeht und nicht die Farbe ist, welche auf die direkte Färbung der Färbekomponenten zurückzuführen ist (Vergleichsausführungsform 2). Ferner kann die Farbe derartiger Produkte exakt eingestellt werden, wie der Ausführungsform 2 zu entnehmen ist.

Ausführungsform 3

Calciumcarbonat und Phosphorsäure werden in der Weise ausgewogen, daß ein Atomverhältnis Ca/P von 0,55 eingestellt wird, worauf sie vermischt werden. In 100 Gew.-Teile der vorstehend erwähnten Mischung (gemessen durch Umwandlung in Calciumphosphat) werden 0,6 Gew.-Teile eines gemischten Pulvers aus 40 Gew.-% CeO_2 , 40 Gew.-% TiO_2 und 20 Gew.-% NiO zusammen mit 0,3 Gew.-Teilen SiO_2 gegeben. Ferner wird Yttriumnitrat in einer Menge von 1,3 Gew.-Teilen, ausgedrückt als Y_2O_3 (d. h. in Y_2O_3 -Äquivalenten) der vorstehenden Mischung zugesetzt. Dann wird die Mischung aller Komponenten gründlich verknetet und in einen Platintiegel bei 1300°C während 1 h geschmolzen. Gleichzeitig wird die Form mit einer Abmessung von 3 × 4 × 30 mm, die nach dem Verfahren der verlorenen Wachsform hergestellt worden ist, auf 500°C vorerhitzt und in eine Zentrifugengießvorrichtung eingesetzt. Dann wird die vorstehend erwähnte Schmelze in diese Form nach einem Abkühlen auf 1100°C eingegossen. Nach dem Abkühlen wird das vergossene Glas aus der Vorrichtung entnommen und durch Erhitzen auf 680°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 300°C/h in einem elektrischen Ofen und Stehenlassen in dem Ofen während 5 h kristallisiert.

Im Mikroskop werden an einer Bruchstelle des vorstehend erwähnten kristallisierten Produktes nach einem Messen des Reißmoduls feine Kristalle mit durchschnittlich 0,1 µm festgestellt.

Vergleichsausführungsform 3

Unter Einsatz von Calciumcarbonat und Phosphorsäure sowie unter Einhaltung des gleichen Zusammensetzungsverhältnisses wie im Falle der Ausführungsform 3 werden Kristallisationsprodukte unter Einhaltung des in der Ausführungsform 3 beschriebenen Verfahrens hergestellt.

Die Tabelle 2 zeigt die Werte des 3-Punkte-Reißmoduls der gemäß der Ausführungsform 3 sowie der Vergleichsausführungsform 3 hergestellten Glaskeramikmaterialien. Die Werte der Bruchzähigkeit werden nach der Methode von Vickers erhalten und dadurch zum Ausdruck gebracht, daß der Wert der Vergleichsausführungsform 3 mit 1 angenommen wird.

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, wird durch die Zugabe von Oxiden von Seltenden Erden eine merkliche Verbesserung der Festigkeit sowie der Zähigkeit erzielt. Der gleiche Effekt tritt auch dann auf, wenn die Färbekomponenten zugesetzt werden.

Tabelle 2

	Ausführungsform 3	Vergleichsausführungsform 3
Reißmodul (kg/cm ²)	2180	1100
Bruchzähigkeitswertverhältnis	1,5	1,0

Patentansprüche

1. Künstliche Zahnmaterialien mit ästhetischem Aussehen auf der Grundlage von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien aus einem Calciumphosphatmaterial, wobei das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor (Ca/P) 0,35—1,7 beträgt, und einer Färbekomponente in dem Calciumphosphatmaterial, die aus einem Gemisch von Nickeloxid und einer oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus Oxiden von Fe, Mn, Ce, W und Ti besteht, wobei der Gehalt der Färbekomponente 0,01—15 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Calciumphosphatausgangsmaterials und berechnet auf der Grundlage der Oxide, beträgt.

2. Zahnmaterial nach Anspruch 1, enthaltend außerdem mindestens ein Färbehilfsmittel ausgewählt aus Al_2O_3 und SiO_2 , wobei der Gehalt des Färbehilfsmittels weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Calciumphosphatausgangsmaterials und berechnet auf der Grundlage der Oxide, beträgt.

3. Zahnmaterial nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend außerdem ein Oxid von Seltenden Erden, wobei der Gehalt an dem Oxid der Seltenden Erden 0,05—10 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Calciumphosphatausgangsmaterials, und zwar auf der Grundlage der Oxide, beträgt.

4. Zahnmaterial nach Anspruch 3, wobei das Oxid der Seltenen Erden ausgewählt ist aus Oxiden von Y, La und Ce, wobei dieser Ce-Zusatz unabhängig von dem Gehalt an Ce als Färbekomponente ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
① DE 3435181 C2

②① Aktenzeichen: P 34 35 181.7-35
②② Anmeldetag: 25. 9. 84
④③ Offenlegungstag: 1. 8. 85
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 3. 1. 91

⑤① Int. Cl. 5:
A61 C 13/00
A 61 K 6/02
A 61 L 27/00
C 04 B 41/85

DE 3435181 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
26.01.84 JP 11035/84

⑦③ Patentinhaber:
G-C Dental Industrial Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:
Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat.; Schön, A.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.;
Lewald, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:

Ohno, Koji, Tokio/Tokyo, JP; Ohi, Nobukazu, Fuchu,
Tokio/Tokyo, JP; Hayashi, Syohei, Tokio/Tokyo, JP

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 30 15 529 A1
DE 26 03 860 A1
DE-Buch »Lexikon der Zahntechnik«, 4.Auflage,
Verlag Neuer Merkur GmbH, S.159 u.160;

⑤④ Verfahren zum Verfestigen von Porzellan-Zähnen

DE 3435181 C2

Beschreibung

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zum Verfestigen von Porzellan-Zähnen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und umfaßt verfestigte Porzellan-Zähne nach Anspruch 4.

5 In der Zahntechnik werden verschiedene Dentalmaterialien für Zahnersatz und konservierende Zwecke angewandt, darunter auch Porzellan-Zähne, die durch Sintern eines hochschmelzenden Dentalporzellanmaterials erhalten wurden, dessen Hauptrohmaterial aus Feldspat bei 1200°C bis 1300°C gewonnen ist (im folgenden einfach "Dental-Porzellanmaterial" genannt). Ein solcher Zahn ist nicht nur chemisch stabil, sondern hat auch durchscheinende Eigenschaften und einen Farbton, der gut zu natürlichen Zähnen paßt, so daß er bisher in

10 weitem Umfang zum Einsatz gelangte.

Wenn jedoch ein solcher Porzellan-Zahn im Mund eingesetzt und befestigt ist und, beispielsweise beim Kauen, äußeren Kräften ausgesetzt wird, bricht er bisweilen. Verschiedene Versuche, die Festigkeit des Porzellan-Zahnes zu erhöhen, führten zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. So wurden z. B. Kristalle von hochreinem Aluminiumoxid dem Dentalporzellanmaterial zugesetzt und dann gebrannt, wobei jedoch folgende Probleme

15 auftraten: um dem Porzellan-Zahn die gleiche Farbtonung zu verleihen wie einem natürlichen Zahn, müssen bei dessen Herstellung verschiedene Porzellanmaterialien mit unterschiedlichen Färbungen in einer mehrschichtigen Form gebrannt werden. Wenn nun das kristalline Aluminiumoxid in der äußeren Schicht vorliegt, gehen die für einen Naturzahn typischen Merkmale des Durchscheinens und der Farbtonung verloren. Obwohl es wünschenswert ist, die äußere Schicht zu verstärken, die einer äußeren Kraft direkt ausgesetzt ist, können die Aluminiumoxiddkristalle nur in die Innenschicht eingebracht werden, was zwar die Festigkeit etwas verbessert, ohne jedoch zufriedenstellend zu sein.

Aus der DE-OS 30 15 529 ist es bekannt, die Zug- und Biegefestigkeit der Oberflächenschicht von Zahnkeramiken durch chemische Härtung zu erhöhen, indem Alkaliionen des Zahnporzellans durch Eintauchen in ein Bad aus geschmolzenem Salz mit größeren Alkaliionen durch diese ausgetauscht werden. Als aufschmelzbare Salze

25 kommen nur solche mit relativ niedrigem Schmelzpunkt in Frage, nämlich KNO₃ oder den Schmelzpunkt erniedrigende Gemische aus K₂SO₄ und KCl oder aus NaNO₃ und Na₂SO₄. Dies hat den Nachteil, daß beim Erhitzen für Mensch und Umwelt giftige Gase entwickelt werden und besondere Maßnahmen erforderlich sind, um die Bildung von Mikrorissen im Porzellan, die Verfärbung des Farbtons und die Trübung des Porzellanglanzes zu vermeiden. Problematisch ist auch die Entfernung von wiedererstarrem überschüssigem Salz von der Oberfläche der aus dem Salzbad entnommenen Zähne.

30 Aufgabe der Erfindung ist es, ein ohne den Einsatz besonderer Vorrichtungen einfach durchzuführendes Verfahren zur gründlichen Verfestigung von gebrannten Porzellan-Zähnen, bei dem das Durchscheinungsvermögen und der Farbton wie bei einem natürlichen Zahn beibehalten werden und entsprechend verfestigte Porzellan-Zähne auszugeben.

35 Die Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahrens durch die Merkmale des Anspruchs 1 und hinsichtlich der verfestigten Porzellan-Zähne durch die Merkmale des Anspruchs 4 gelöst.

Beim erfindungsgemäß behandelten Porzellan-Zahn handelt es sich um einen solchen, der durch Sintern eines Dentalporzellanmaterials erhältlich ist, das Feldspat als Hauptrohmaterial und Natrium enthält und bei 1200°C bis 1300°C gebrannt wird. Das Dentalporzellanmaterial umfaßt als Rohmaterial Feldspat-Quarz oder Feldspat-Quarz-Kaolin und wird erzeugt durch Sintern des Rohmaterials bei etwa 1300°C, Abkühlen zur Verfestigung und nachfolgendes Mahlen. Bei dem als Hauptkomponente benutzten Feldspat handelt es sich vorzugsweise um Kalifeldspat, da dieser dem gebildeten Porzellan-Zahn den gewünschten Glanz verleiht. Kalifeldspat kann durch die Formel K₂O · Al₂O₃ · 6 SiO₂ wiedergegeben werden und stellt hauptsächlich den glasigen Teil des Porzellan-Zahnes dar. Der hauptsächlich aus Siliciumdioxid bestehende Quarz hat den hohen Schmelzpunkt von

40 1800°C, weshalb er zur Verbesserung der Festigkeit benutzt wird. Das Kaolin ist ein Mineral, das als Hauptkomponente Aluminiumoxid und Siliciumdioxid aufweist, und es dient zur Erhöhung der Dimensionsstabilität während des Brennens. Um die Brenntemperatur herabzusetzen, wird Na₂O zugesetzt. Im allgemeinen ist Na₂O als Verunreinigung im Feldspat vorhanden, weshalb Dentalporzellanmaterial, selbst wenn kein Na₂O zugesetzt wurde, dieses enthalten kann.

45 Das angegebene Dentalporzellanmaterial wird in eine Form gefüllt und zur Nachbildung eines Naturzahnes verschieden verformt. Nach Entnahme des geformten Porzellanmaterials aus der Form wird es bei der oben beschriebenen Temperatur gebrannt. Nach dem Brennen ergibt sich ein Porzellan-Zahn mit einer Struktur, worin Kristalle von alpha-Quarz im glasigen Teil vorliegen. Da sich ein Porzellan-Zahn beim Erhitzen oder Abkühlen im allgemeinen ausdehnt bzw. schrumpft, insbesondere dann, wenn er einer raschen Erhitzung unterworfen oder abgeschreckt wird, treten zwischen dem Oberflächenteil und dem inneren Teil des Zahnes Spannungen auf, die zum Auftreten feiner Risse oder selbst zum Bruch führen können. Demzufolge soll der Porzellan-Zahn vorzugsweise einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ oder weniger haben.

50 Der so durch Sinterung des Dentalporzellanmaterials erhaltene Porzellan-Zahn wird erfindungsgemäß dadurch verfestigt, daß eines oder mehrere anorganische Salze von Rubidium, Cäsium und Kalium des im Hauptanspruch angegebenen Typs auf der Oberfläche des Porzellan-Zahnes abgeschieden und der erhaltene Porzellan-Zahn bei Temperaturen von 380°C oder höher, jedoch unter dem Schmelzpunkt des anorganischen Salzes und der Verformungstemperatur des Porzellan-Zahnes (einer Temperatur, bei welcher die Viskosität $10^{13.5} \text{ Nsm}^{-2}$ beträgt), hitzebehandelt. Durch diese Hitzebehandlung erfolgt ein Ionenaustausch zwischen dem

55 Natriumion im Porzellan-Zahn und dem Rubidium-, Cäsium- oder Kaliumion in dem verfestigenden anorganischen Metallsalz, das darauf abgeschieden ist. Die Größe des Natriumions beträgt 1,9 Å, während die Größe des Kaliumions, Rubidiumions und Cäsiumions 2,66 Å, 2,96 Å bzw. 3,38 Å beträgt, die letzteren Werte also größer sind als die Größe des Natriumions. Somit wird eine Spannung auf der Oberfläche des Porzellan-Zahns durch

Ionenaustausch erzeugt und die so erzeugte Spannung bleibt als Druckspannung erhalten, selbst nach dem Abkühlen des Porzellan-Zahnes, das dessen Verfestigung bewirkt.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung wird die Wärmebehandlung bei der Abscheidung eines verfestigenden anorganischen Metallsalzes bei einer Temperatur von 380°C oder höher durchgeführt, wodurch ein gründlicher Ionenaustausch durch die Wärmebehandlung bei einer Temperatur erzielt werden kann, die tiefer ist als der Schmelzpunkt des verfestigenden anorganischen Metallsalzes, das heißt, im nicht geschmolzenen Zustand desselben.

Erfindungsgemäß verwendbare anorganische Salze mit einem Schmelzpunkt von 380°C oder höher sind z. B. Rubidiumcarbonat (F. = 837°C), Kaliumcarbonat (F. = 891°C), Rubidiumsulfat (F. = 1060°C), Cäsiumsulfat (F. = 1010°C), Kalium-tert.-phosphat (F. = 1340°C) und Kaliumpyrophosphat (F. = 1100°C). Das verfestigende anorganische Metallsalz kann entweder allein oder in Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden.

Zur Abscheidung des verfestigenden anorganischen Metallsalzes auf dem Porzellan-Zahn wird dieses in einer Abscheidungsflüssigkeit, wie Wasser oder einem Öl, gelöst oder dispergiert, wozu eine kleine Menge eines organischen Bindemittels als Hilfsmittel für die Begünstigung der Abscheidung zugesetzt werden kann. So können z. B. 90 g Kalium-tert.-phosphat in 100 ml Wasser gelöst und 1 g Gummi arabicum zugefügt werden. Die Lösung oder Aufschlämmung wird auf den Porzellan-Zahn aufgesprüht oder aufgestrichen und zwar in einer Trockendicke von 2 bis 5 mm, und der erhaltene Porzellan-Zahn wird zum Trocknen vorerwärmt, so daß die abgeschiedene Flüssigkeit kein rasches Sieden während der Wärmebehandlung zur Verfestigung hervorruft.

Der Porzellan-Zahn, auf den das verfestigende anorganische Metallsalz abgeschieden wurde, wird bei Temperaturen von 380°C oder höher hitzebehandelt. Bezüglich der Hitzebehandlung wird deren Wirkung mit steigender Temperatur größer, sofern die Temperatur tiefer liegt als der Schmelzpunkt des verfestigenden anorganischen Metallsalzes. Wenn andererseits die Temperatur höher ist als die Formänderungs- oder Dehnungstemperatur des aus dem Dentalporzellanmaterial gebrannten Porzellan-Zahnes, wird keine gute Verfestigung erzielt. Die angewandte Wärmebehandlungstemperatur ist daher 380°C oder höher, jedoch geringer als der Schmelzpunkt der verfestigenden anorganischen Metallsalze und die Verformungstemperatur des Porzellan-Zahnes. Die Zeit der Wärmebehandlung reicht im allgemeinen aus, wenn sie im Bereich von 5 min bis 60 min liegt, doch ist auch eine längere Zeit als 60 min annehmbar. Es ist keine besondere Vorrichtung für die Wärmebehandlung erforderlich und ein elektrischer Ofen, wie er üblicherweise vom Zahntechniker benutzt wird, reicht aus.

Der so wärmebehandelte Porzellan-Zahn wird durch Abkühlen fertiggestellt und kann gewünschtenfalls mit Wasser oder anderen Mitteln gewaschen werden.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutern die Erfindung.

Das in den Beispielen verwendete Dentalporzellanmaterial hatte einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ und eine Verformungstemperatur von 1000°C und besaß die folgende chemische Zusammensetzung:

SiO ₂	72 Gewichtsprozent
Al ₂ O ₃	17 Gewichtsprozent
K ₂ O	7 Gewichtsprozent
Na ₂ O	3 Gewichtsprozent
andere	1 Gewichtsprozent

Das Dentalporzellanmaterial wurde mit Wasser unter Bildung einer Aufschlämmung gemischt. Die Aufschlämmung wurde dann zur Formung in eine Form gefüllt und bei etwa 1270°C gebrannt, worauf die Korrektur der Gestalt erfolgte. Das erhaltene Material wurde weiter bei 1290°C zur Erzielung eines säulenförmigen gebrannten Materials mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 4 mm gebrannt, das durchscheinend war und einen Farbton hatte wie Naturzähne. Das so erhaltene gebrannte Material wurde für die Beispiele und Vergleichsbeispiele verwendet.

Beispiele 1 bis 8

Auf das gebrannte Material wurde ein Suspensionsgemisch von jedem der verschiedenen verfestigenden anorganischen Metallsalze, wie sie in der Tabelle I gezeigt sind, und einem pflanzlichen Öl aufgeschichtet und dann wurde vorerhitzt, um das Pflanzenöl zu verflüchtigen, wodurch das verfestigende anorganische Metallsalz in einer Dicke von etwa 5 mm auf dem gebrannten Material abgeschieden wurde. Danach wurde die Hitzebehandlung unter den Bedingungen, wie in Tabelle I angegeben, durchgeführt und das überschüssige verfestigende anorganische Material wurde durch Waschen mit Wasser entfernt. Man erhielt so ein verfestigtes gebranntes Produkt gemäß dem Verfahren der Erfindung.

An dem so erhaltenen verfestigten gebrannten Produkt wurde die Druckprüfung in der Weise wie nachstehend erläutert durchgeführt, um den Wert der diametralen Zugfestigkeit zu messen. Das säulenförmige verfestigte gebrannte Produkt wurde in einen Druckprüfer eingesetzt und mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min in diametraler Richtung komprimiert, bis Bruch eintrat. Die beim Brechen angewandte Last wurde gemessen und die diametrale Zugfestigkeit (bzw. Druckfestigkeit) wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{diametrale Zugfestigkeit} = 2P/(\pi \cdot d \cdot l)$$

worin P die beim Bruch angelegte Last ist, d der Durchmesser des gebrannten Produktes, l die Dicke des gebrannten Produktes, und π die Kreiskonstante bedeutet.

DE 34 35 181 C2

Die oben beschriebene Methode für die Messung der diametralen Zugfestigkeit ist eine Methode, die in weitem Umfang als Verfahren zur Messung der Festigkeit von spröden Materialien benutzt wird, wie Glas, Keramik, Beton und dergleichen, die eine hohe Festigkeit gegen Druck, jedoch eine geringe Festigkeit gegen Zugkräfte haben.

- 5 Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle I gezeigt. Die durchscheinenden Eigenschaften und der Farbton des gebrannten Produktes (vor der Verfestigungsbehandlung), die die eines Naturzahnes waren, wurden nach der Verfestigungsbehandlung beibehalten, wie sie vorher waren.

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

- 10 Das gleiche Prüfverfahren wie in Beispiel 1 bis 8 wurde angewandt mit der Ausnahme, daß das gebrannte Material ohne der Verfestigungsbehandlung unterzogen zu sein, so wie es war (Vergleichsbeispiel 1), benutzt wurde oder gebrannte Produkte, die durch Wärmebehandlung unter Verwendung des gleichen verfestigenden anorganischen Metallsalzes, Kalium-tert.-phosphat, wie in Beispiel 4, 6, 7 und 8 unter den in Tabelle I gezeigten Bedingungen unterworfen wurden, die außerhalb des Bereiches der Erfindung liegen (Vergleichsbeispiele 2 und 3). Auch hier wurde die diametrale Zugfestigkeit gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle I gezeigt.

Tabelle I

Beispiel oder Vergl.-Beispiel Nr.	verfestigendes anorganisches Metallsalz	Wärmebehandlung Temperatur (°C)	Zeit (min)	diametrale Zugfestigkeit (MPa)
25 Beispiel				
1	Rubidiumcarbonat	700	5	78
2	Rubidiumsulfat	700	5	70
3	Cäsiumsulfat	700	5	60
30 4	Kalium-tert.-phosphat	700	5	68
5	Rubidiumsulfat (50 Gew.-%) + Cäsiumsulfat (50 Gew.-%)	500	5	60
6	Kalium-tert.-phosphat	400	10	63
7	Kalium-tert.-phosphat	500	10	66
35 8	Kalium-tert.-phosphat	700	30	73
Vergl.-Beispiel				
1	—	—	—	45
2	Kalium-tert.-phosphat	300	10	53
40 3	Kalium-tert.-phosphat	1100	5	55

- Aus der Tabelle I ist ersichtlich, daß die diametrale Zugfestigkeit der gebrannten Produkte, die nach dem Verfahren der Erfindung verfestigt waren, hochgradig auf 60 bis 78 MPa verbessert war im Vergleich mit dem Wert 45 MPa des gebrannten Materials vor der Behandlung. Eine solche Wirkung kann nicht nur durch die Verwendung eines einzigen verfestigenden anorganischen Metallsalzes erzielt werden, sondern auch durch die kombinierte Verwendung von zwei oder mehr davon, wie in Beispiel 5. Was weiterhin die Behandlungszeit betrifft, so ist die Wirkung in Beispiel 8 (Behandlungszeit 30 min) größer als im Beispiel 4 (Behandlungszeit 5 min) und wenn man die Beispiele 6, 7 und 4 vergleicht und die obige Tatsache berücksichtigt, ist verständlich, daß die Wirkung mit steigender Temperatur größer wird, wenn sie in dem in der Erfindung definierten Bereich liegt. Wie überdies aus dem Vergleich zwischen Beispiel 4 und 6 bis 8 und dem Vergleichsbeispiel 1 und Vergleichsbeispielen 2 und 3 hervorgeht, wird in dem Fall, wo die Wärmebehandlungstemperatur höher als 1000°C liegt, was die Verformungstemperatur des Porzellan-Zahnes ist (das heißt, des Dentalporzellanmaterials) oder tiefer als 380°C, eine deutliche Verfestigung oder Verbesserung der Festigkeit des erhaltenen Porzellan-Zahnes erzielt werden im Vergleich mit der des Porzellan-Zahnes der nicht der Verfestigungsbehandlung unterworfen wurde. Somit ist verständlich, daß zur gründlichen Verfestigung des Porzellan-Zahnes die Wärmebehandlungstemperatur 380°C oder höher sein muß, jedoch geringer als die Verformungstemperatur des Porzellan-Zahnes. Bei der Durchführung der Beispiele wurde ein elektrischer Ofen für zahntechnische Zwecke verwendet, ohne daß die Verwendung einer besonderen Vorrichtung erforderlich gewesen wäre.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verfestigen von Porzellan-Zähnen durch chemische Härtung mittels anorganischer Salze durch eine Hitzebehandlung unterhalb der Deformationstemperatur der Porzellan-Zähne, die gewonnen werden durch Sintern eines Dentalporzellanmaterials mit Feldspat als hauptsächliches Rohmaterial und Natrium, dadurch gekennzeichnet, daß man eines oder mehrere anorganische Salze, ausgewählt aus Carbonaten, Phosphaten und Sulfaten von Rubidium und Cäsium und einem Carbonat und Phosphat von Kalium, auf die Oberfläche eines Porzellan-Zahns, in Form einer Lösung oder Aufschlämmung in Wasser oder einem Öl in einer Trockenschichtstärke von 2 bis 5 mm aufbringt und zur Trocknung vorerhitzt und

DE 34 35 181 C2

den erhaltenen Porzellan-Zahn bei Temperaturen von 380°C oder höher, jedoch unterhalb des Schmelzpunktes des betreffenden anorganischen Salzes hitzebehandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Porzellan-Zahn einen thermischen Expansionskoeffizienten von $15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ oder weniger aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Porzellan-Zahn, auf dem das anorganische Metallsalz aufgebracht und vorerhitzt wurde, 5 bis 60 min lang hitzebehandelt wird. 5

4. Verfestigte Porzellan-Zähne, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65